

Р. К. МЫСИК  
Ю. Н. ЛОГИНОВ  
А. В. СУЛИЦИН

**ЛИТЬЕ И ОБРАБОТКА БРОНЗ  
СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ  
СВОЙСТВАМИ**

Федеральное агентство по образованию

Уральский государственный технический университет – УПИ

Р. К. Мысик, Ю. Н. Логинов, А. В. Сулицин

# **ЛИТЬЕ И ОБРАБОТКА БРОНЗ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Екатеринбург

УГТУ–УПИ

2008

УДК 669.35'6  
ББК 34.6  
М95

Рецензент: генеральный директор ОАО «Уральский институт металлов»,  
чл.-кор. РАН, проф., д-р техн. наук Л. А. Смирнов

**Мысик Р. К., Логинов Ю. Н., Сулицин А. В.**

М95 ЛИТЬЕ И ОБРАБОТКА БРОНЗ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ  
СВОЙСТВАМИ / Р. К. Мысик, Ю. Н. Логинов, А. В. Сулицин. Екатеринбург:  
УГТУ–УПИ, 2008. 312 с.

ISBN 978-5-321-01229-1

В монографии изложены сведения о проблемах литья и обработки бронз со специальными свойствами. Выполнен анализ отечественных и зарубежных разработок, направленных на создание прогрессивных технологий обработки сплавов такого типа. Приведены результаты собственных исследований авторов.

Книга предназначена для специалистов в области литья и обработки цветных металлов.

Библиогр.: 91 назв. Табл. 74. Рис. 136. Прил. 24.

УДК 669.35'6  
ББК 34.6

ISBN 978-5-321-01229-1

© Уральский государственный  
технический университет – УПИ, 2008  
© Мысик Р. К., Логинов Ю. Н.,  
Сулицин А. В., 2008

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ БРОНЗ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ .....	5
1.1. Основные свойства кадмиевой бронзы .....	5
1.2. Структура, свойства и область применения бериллиевых бронз .....	10
1.3. Проблемы получения слитков медных сплавов со специальными свойствами непрерывным способом литья .....	18
2. ЛИТЬЕ И ОБРАБОТКА КАДМИЕВОЙ БРОНЗЫ .....	20
2.1. Ретроспектива исследований кадмиевой бронзы.....	20
2.2. Теплоотдача при кипении кадмия.....	24
2.3. Исследование и разработка рационального способа введения кадмия в расплав меди.....	28
2.4. Анализ теплового взаимодействия биметаллической провода и расплава.....	33
2.5. Зональная и дендритная ликвация в слитках из кадмиевой бронзы.....	44
2.6. Особенности формирования структуры кадмиевой бронзы в условиях высоких скоростей кристаллизации.....	67
2.7. Разработка экологически чистой технологии полунепрерывного литья слитков кадмиевой бронзы .....	80
2.8. Особенности деформации кадмия и кадмиевой бронзы.....	97
3. ЛИТЬЕ И ОБРАБОТКА БЕРИЛЛИЕВЫХ БРОНЗ .....	109
3.1. Исследование существующей технологии литья слитков сплава БрБ2.....	109
3.2. Изучение влияния режимов электромагнитного перемешивания на структуру и свойства слитков из БрБ2.....	115
3.3. Влияние скорости литья на качество слитков сплава БрБ2....	141
3.4. Влияние термической обработки на структуру и свойства бериллиевых бронз.....	146
3.5. Формирование структуры и свойств заготовок из бериллиевой бронзы при горизонтальном непрерывном литье.....	148
3.6. Методы обработки давлением бериллиевых бронз.....	155
4. КАДМИЙ И БЕРИЛЛИЙ КАК ЛЕГИРУЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СПЛАВАХ МЕДИ. ОБЗОР ИЗОБРЕТЕНИЙ.....	184
4.1. Варианты материалов на медной основе, содержащих кадмий..	184
4.2. Способы получения и обработки медно-кадмиевых сплавов....	207
4.3. Мировой опыт в области улучшения свойств бериллиевой бронзы.....	225
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	253
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	262



## ВВЕДЕНИЕ

Изделия из кадмиевой и бериллиевых бронз получили широкое распространение в машиностроении благодаря удачному сочетанию прочностных, пластических свойств, высоких значений электропроводности и износостойкости. Последние качества особенно важны при эксплуатации проводников тока, являющихся одновременно токосъемниками, именно поэтому кадмиевая бронза нашла широкое применение как материал для изготовления коллекторных полос генераторов и двигателей, а также троллейных проводов для железнодорожного и муниципального транспортного хозяйства.

Бериллиевые бронзы применяются в промышленности для изготовления упругих элементов ответственного назначения: плоских и витых пружин, упругих элементов в виде гофрированных мембран, токопроводящих упругих деталей электрооборудования, пружинящих деталей электронных приборов и устройств и т. д. Бериллиевые бронзы являются сплавами, обладающими уникальным комплексом свойств: высокой тепло- и электропроводностью, износостойкостью, сопротивлением усталостному разрушению, ползучести, коррозионной стойкостью, жаропрочностью, криогенной и циклической прочностью, пластичностью, твердостью и упругостью. Они немагнитны и не дают искры при ударах в сравнении с другими сплавами на основе меди, поэтому до настоящего времени не удается найти заменителей бериллиевым бронзам среди других сплавов на основе черных и цветных металлов.

При изготовлении полуфабрикатов из кадмиевой и бериллиевых бронз возникает большое количество технологических проблем как на стадии отливки заготовок, предназначенных для последующей обработки давлением, так и при самой обработке. На всем протяжении развития технологии литья и обработки этих бронз предпринимались попытки решить эти проблемы. В результате появлялись новые способы и приемы, позволяющие повысить эффективность технологий, обеспечить безопасные условия труда и экологическую обстановку. В этом издании уделено большое внимание описанию этих способов и приемов.

Следует отметить, что во всем мире проводятся работы, направленные на повышение эксплуатационных характеристик токопроводящих материалов вообще и сплавов меди с кадмием и бериллием в частности. В связи с этим в книге уделено внимание анализу новых отечественных и зарубежных разработок в области создания новых сплавов на основе меди, легированной кадмием и бериллием.

Обширные справочные материалы, представленные в приложении, могут пригодиться как работникам технологических служб предприятий, производящих изделия из кадмиевой и бериллиевых бронз, так и потребителям этой продукции.

# 1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ БРОНЗ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

## 1. 1. Основные свойства кадмиевой бронзы

Кадмиевая бронза широко применяется в электротехнической промышленности как сплав, имеющий по сравнению с медью высокую электропроводность, твердость и временное сопротивление разрушению при растяжении. Кроме того, сплав обладает способностью к искрогашению, что определяет использование его для изготовления контактных проводов для электрифицированного транспорта, коллекторных полос, электродов сварочных машин, разрывных контактов и других электротехнических изделий.

Максимальная растворимость кадмия в меди составляет 4,5% (при температуре 650°C). При понижении температуры растворимость кадмия в меди падает. Так, при температуре перитектической реакции 549°C она составляет 3,72%, при 300°C – 0,5%, и в дальнейшем при более низких температурах она практически не меняется (рис. 1).

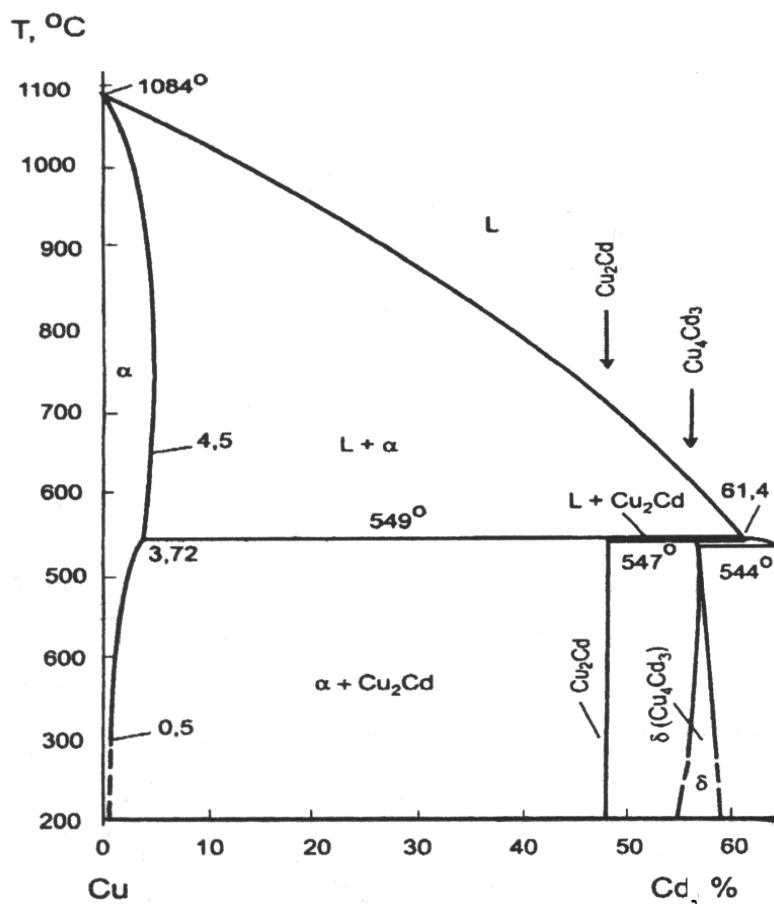


Рис. 1. Диаграмма состояния системы медь-кадмий

В равновесии с  $\alpha$ -твердым раствором в сплавах системы Cu-Cd находится интерметаллидная фаза  $\beta$  (на базе химического соединения  $\text{Cu}_2\text{Cd}$ ). Однако упрочнение этого сплава за счет выделений  $\text{Cu}_2\text{Cd}$  невелико, и полагают, что в основном происходит растворное упрочнение.

Существенное упрочнение меди кадмием происходит не только за счет термообработки, но и деформации, причем при высоких степенях деформации (более 80%) упрочняющее действие увеличивается. Кадмиевая бронза удовлетворительно обрабатывается давлением в горячем и холодном состояниях. Из кадмиевой бронзы изготавливают листы, ленты, плиты, полосы, проволоку, прутки, коллекторные пластины электродвигателей, детали машин контактной сварки и др. Содержание кадмия в сплаве БрКд1 составляет 0,9...1,2%, сумма примесей не более 0,3 %.

Физические и механические свойства кадмиевой бронзы БрКд1 в зависимости от температуры приведены в табл. 1, а физические, механические, технологические свойства и режимы обработки – в табл. 2.

Таблица 1

Физические и механические свойства кадмиевой бронзы БрКд1  
при высоких температурах [2]

Свойство	Температура, °C					
	20	300	400	500	600	700
1	2	3	4	5	6	7
Физические свойства						
$\rho$ , мкОм·м	0,0196	0,0417	0,0487	0,0560	0,0636	0,0778
$\omega$ , МСм/м	44	24	21	18	16	14
$\lambda$ , Вт/(м·К)	330	348	345	343	340	335
$\alpha \cdot 10^6$ , К <sup>-1</sup>	–	17,6	18,0	18,0	18,9	19,2
$E$ , ГПа	126	113	108	98	90	81
Механические свойства						
$\sigma_B$ , МПа	420	310	220	140	80	50
$\sigma_{0,2}$ , МПа	400	280	190	110	60	40
$\delta$ , %	17	17	30	64	86	66
$\psi$ , %	81	74	82	95	95	83

Окончание табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
KCU, МДж/м <sup>2</sup>	1,6	1,7	1,7	1,5	1,3	0,8
HV	125	100	95	31	18	11
Длительная (1 ч) твердость HV	–	–	57	17	9	6

Таблица 2

Физические, механические, технологические свойства  
и режимы обработки кадмиевой бронзы БрКд1 [3,4]

Свойства или режимы обработки		Значения свойств и режимов обработки
1		2
Физические свойства		
Температура плавления, °С:		
ликвидус		1076
солидус		1040
$\gamma$ , кг/м <sup>3</sup>		8890
$c_p$ , Дж/(кг·К)		385
$\alpha \cdot 10^6$ , К <sup>-1</sup> при 20...300°С		17,6
$\rho$ , мкОм·м:		
отожженные		0,0196
твердые		0,0215
$\alpha' \cdot 10^5$ , К <sup>-1</sup>		0,003
$\lambda$ , Вт/(м·К)		330
$E$ , ГПа		126
$G$ , ГПа		42
Механические свойства		
$\sigma_B$ , МПа:		
отожженные		250
твердые		510
$\sigma_{0,2}$ , МПа:		
отожженные		70
твердые		450
$\delta$ , %:		
отожженные		50
твердые		7
HV:		
отожженные		60
твердые		120

Окончание табл. 2

1	2
Технологические свойства и режимы обработки	
Температура литья, °С	1180...1220
Температура горячей обработки давлением, °С	780...870
Температура отжига, °С	370...560
Обрабатываемость резанием (относительно латуни марки ЛС 63-3), %	20
Паяемость	Отличная
Свариваемость	Хорошая

Стандартные сплавы системы Cu-Cd широко используются за рубежом [5]. Следует отметить также, что за рубежом широко применяются кадмиевые бронзы, дополнительно легированные оловом, что позволяет улучшить потребительские свойства сплавов. Эти сплавы известны под названием «телефонная бронза». Олово в этих сплавах находится в твердом растворе и дополнительно упрочняет сплав. Добавка олова к сплавам системы Cu-Cd увеличивает их коррозионную стойкость и сопротивление износу, но существенно снижает их электро- и теплопроводность.

Химический состав сплавов меди с кадмием приведен в табл. 3.

Таблица 3

Химический состав кадмиевых бронз зарубежных марок

США		Великобритания		Франция		Германия	
Марка	Содержание, %	Марка	Содержание, %	Марка	Содержание, %	Марка	Содержание, %
C16200	0,7...1,2 Cd	C108	0,7...1,2 Cd	VCd	0,7...1,3 Cd	CuCd0,5	0,3...0,8 Cd
						CuCd1,0	0,7...1,3 Cd
C16400	0,6...0,9 Cd 0,2...0,4 Sn	—	—	VCdE0,15	0,6...1,0 Cd 0,1...0,2 Sn	CuCdSn	0,2...0,8 Cd 0,2...0,8 Sn
C16500	0,6...1,0 Cd 0,5...0,7 Sn	—	—	VCdE0,5	0,6...1,0 Cd 0,4...0,6 Sn	—	—

Механические свойства полуфабрикатов из сплавов системы Cu-Cd, применяемых в нашей стране и за рубежом, приведены в табл. 4...7.

Таблица 4

Гарантируемые механические свойства полуфабрикатов  
из кадмиевой бронзы БрКд1 [5–7]

Вид полуфабриката	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	НВ
	не менее		
Прутки тянутые твердые диаметром, мм, 6,0...10,0 12,0...26,0 свыше 30,0	400	5	–
	400	5	110
	350	5	95
Прутки прессованные диаметром 40...120 мм	200	30	50
Прутки катаные диаметром 40,0...70,0 мм	300	5	80
Коллекторные полосы, холоднокатаные	–	–	95

Таблица 5

Механические свойства деформированных полуфабрикатов из сплавов  
системы Cu-Cd, применяемых за рубежом [6]

Марка	Страна	Вид полу- фабриката	$\sigma_B$ , МПа, для состояния		$\sigma_{0,2}$ , МПа, для состояния		$\delta$ , %, для состояния		Твердость HRB для состояния	
			мяг- кое	твер- дое	мяг- кое	твер- дое	мяг- кое	твер- дое	мяг- кое	твер- дое
C16200	США	Листы	260	380	84	336	50	6	47	65
		Прутки	260	400	84	350	55	1,5	47	65
		Проволока	270	630	-	-	40	1,5	-	-
C10800	Великобри- тания	Лента	280	310	-	-	18	13	-	-
		Проволока	280	450	-	-	18	10	-	-
VCd	Франция	Проволока	260... 290	380... 440	-	-	35... 45	10... 15	-	-
CuCd0,5	Германия	Лента	230	340	-	-	45	5	-	-
		Проволока	240	500	-	-	50	10	-	-
CuCd1,0	Германия	Лента	260	400	-	-	45	5	-	-
		Проволока	270	600	-	-	50	10	-	-

Таблица 6

Механические свойства стандартных низколегированных  
термически не упрочняемых медных сплавов, применяемых в США [6]

Марка	Система	Вид полу- фабриката	$\sigma_B$ , МПа, для состояния		$\sigma_{0,2}$ , МПа, для состояния		$\delta$ , %, для состояния	
			мягкое	твердое	мягкое	твердое	мягкое	твердое
C16200	Cu-Cd	Лента	260	380...530	85	330...350	40...55	1,5...6,0
C16500	Cu-Cd-Sn	Трубы	280...310	450...660	100	380	40...55	1,1...5,0

Таблица 7

Технологические свойства и режимы обработки низколегированных термически не упрочняемых медных сплавов, применяемых в США

Марка	Система	Температура, °C			Допустимая холодная деформация, %	Обрабатываемость резанием, % относительно латуни марки С36000
		литья	горячей деформации	отжига		
C16200	Cu-Cd	1200...1250	800...900	600...700	< 80	20
C16500	Cu-Cd-Sn	1160...1230	700...850	600...700	> 50	20

Воздействие меди и кадмия на окружающую среду и здоровье человека описано в материалах приложения. Там же приведены более подробные сведения из зарубежных стандартов.

## 1. 2. Структура, свойства и область применения бериллиевых бронз

Бериллиевые бронзы представляют собой сплавы меди с бериллием с добавлением других легирующих элементов, например кобальта, никеля, титана и др. Они применяются в промышленности для изготовления упругих элементов ответственного назначения [1, 8, 9]: плоских и витых пружин, упругих элементов в виде гофрированных мембран, токопроводящих упругих деталей электрооборудования, пружинящих деталей электронных приборов и устройств и т. д. Бериллиевые бронзы являются сплавами, обладающими уникальным комплексом свойств [10]: высокой тепло- и электропроводностью, износостойкостью, сопротивлением усталостному разрушению, ползучести, коррозионной стойкостью, жаропрочностью, криогенной прочностью, циклической прочностью, пластичностью, твердостью и упругостью, они немагнитны и не дают искры при ударах в сравнении с другими сплавами на основе меди, поэтому до настоящего времени не удается найти заменителей бериллиевым бронзам среди других сплавов на основе черных и цветных металлов.

Первое систематическое исследование сплавов меди с бериллием было проведено Г. Эстерхельдом [8], при этом он не определял растворимость бериллия в меди в твердом состоянии при различных температурах и ошибочно указывал, что в твердом состоянии в меди растворяется 1,64% бериллия по массе с образованием кристаллов  $\alpha$ -твердого раствора. Эстерхельд отмечал, что с увеличением содержания бериллия в структуре сплава появляется вторая фазовая составляющая  $\beta$ -твердый раствор, границы концентрации которого при затвердевании

простираются от 4,2 до 10,6% бериллия по массе. С понижением температуры область существования  $\beta$ -фазы быстро сужается, и при 578°C  $\beta$ -фаза подвергается эвтектоидному распаду на  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фазу. Эстерхельд утверждал, что сплавы, содержащие от 1,64 до 4,2% бериллия, при затвердевании имеют двухфазную структуру, состоящую из смеси ( $\alpha + \beta$ ), а область  $\gamma$ -фазы простирается от 10,98 до 12% бериллия и сплавы с таким содержанием бериллия хрупкие и не могут быть использованы как и сплавы с более высоким его содержанием.

Дальнейшие исследования сплавов медь-бериллий Г. Мазингом и О. Далем показали, что растворимость бериллия в меди значительно изменяется в зависимости от температуры. Они определили [11], что при температуре 865°C в меди растворяется 2,8% бериллия по массе. При понижении температуры растворимость бериллия в твердой меди значительно снижается.

В настоящее время установлено [1, 12], что предельная растворимость бериллия в двойной системе Cu-Be при 870°C составляет 2,7% по массе и резко уменьшается с понижением температуры (рис. 2). Это указывает на возможность применения к медно-бериллиевым сплавам упрочняющей термической обработки.

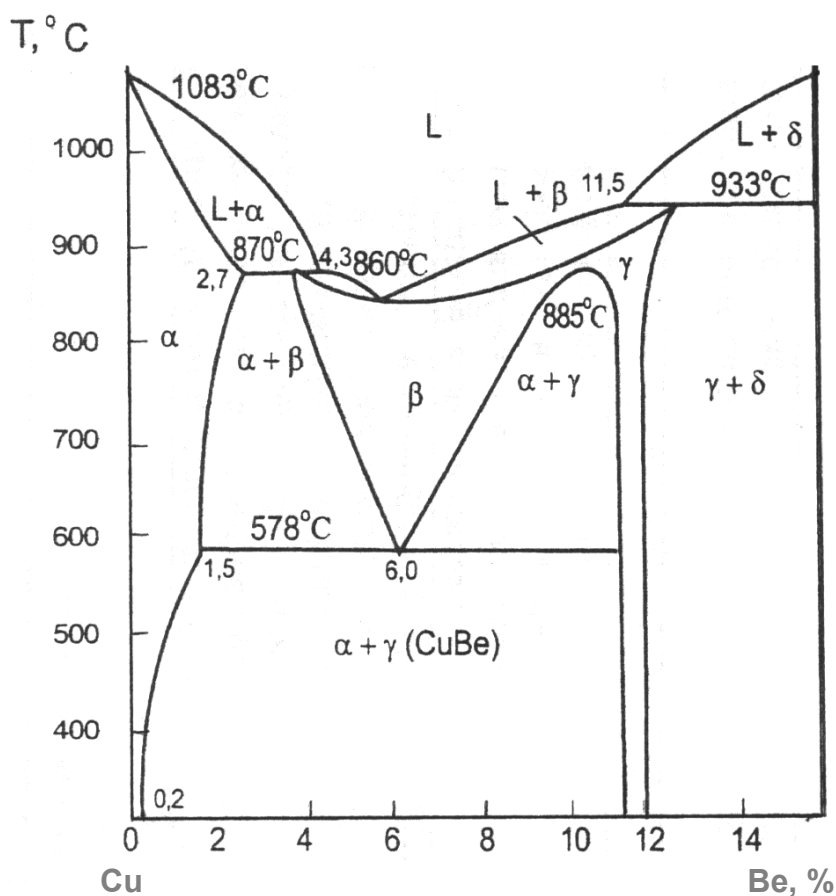


Рис. 2. Диаграмма состояния системы медь-бериллий



Согласно диаграмме состояния Cu-Be (рис. 2), в равновесии с  $\alpha$ -твердым раствором бериллия в меди в твердом состоянии могут находиться фазы  $\beta$  и  $\gamma$ . Равновесная  $\gamma$ -фаза (твердый раствор на основе химического соединения CuBe) имеет упорядоченную ОЦК-решетку. Такую же решетку, но неупорядоченную имеет  $\beta$ -фаза, устойчивая только до температуры 578°C, при которой претерпевает эвтектоидный распад  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$  (CuBe).

Бериллиевые бронзы являются дисперсионно-твердеющими сплавами, причем из всех медных сплавов обладают наибольшим эффектом упрочнения при термической обработке. Они подвергаются закалке и последующему старению. Оптимальными свойствами обладают сплавы, содержащие около 2...2,5% Be (рис. 3). При дальнейшем увеличении содержания бериллия прочностные свойства сплавов повышаются незначительно, а пластичность становится чрезмерно низкой.

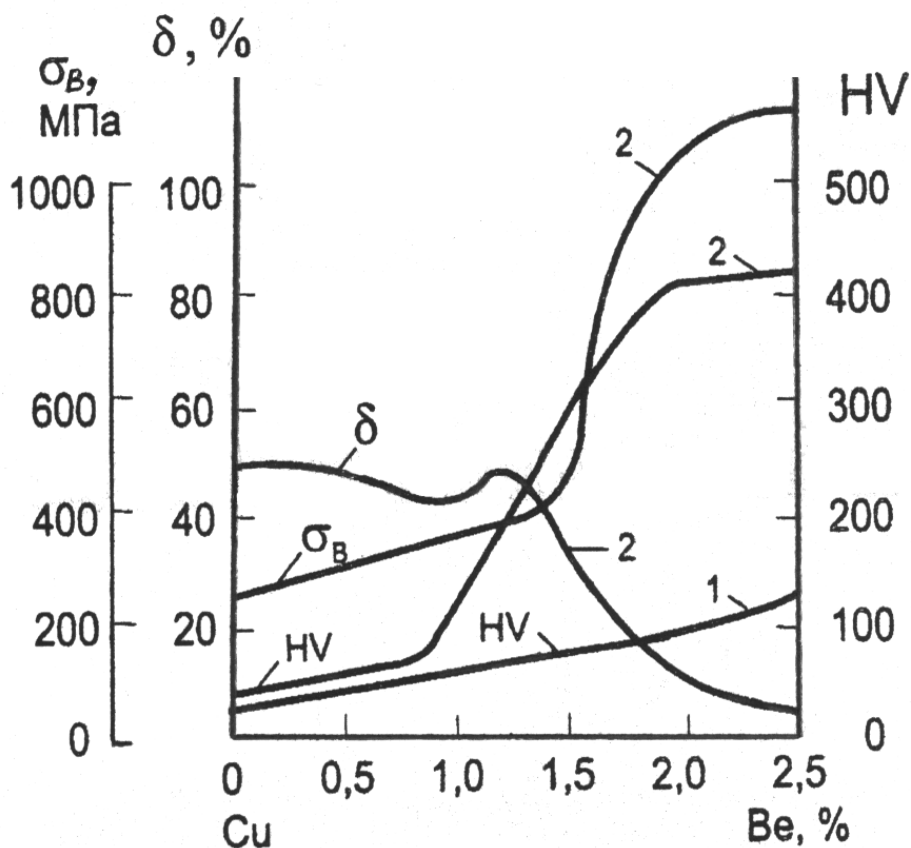


Рис. 3. Влияние содержания бериллия на механические свойства медных сплавов после закалки с температуры 780°C (1) и старения при 300°C (2) [7]

В состав практически всех бериллиевых бронз входит никель (табл. 8), который способствует получению мелкозернистой структуры [7]. При нагреве под закалку дисперсные частицы NiBe полностью не растворяются и сдерживают рост зерен  $\alpha$ -твердого раствора (рис. 4).

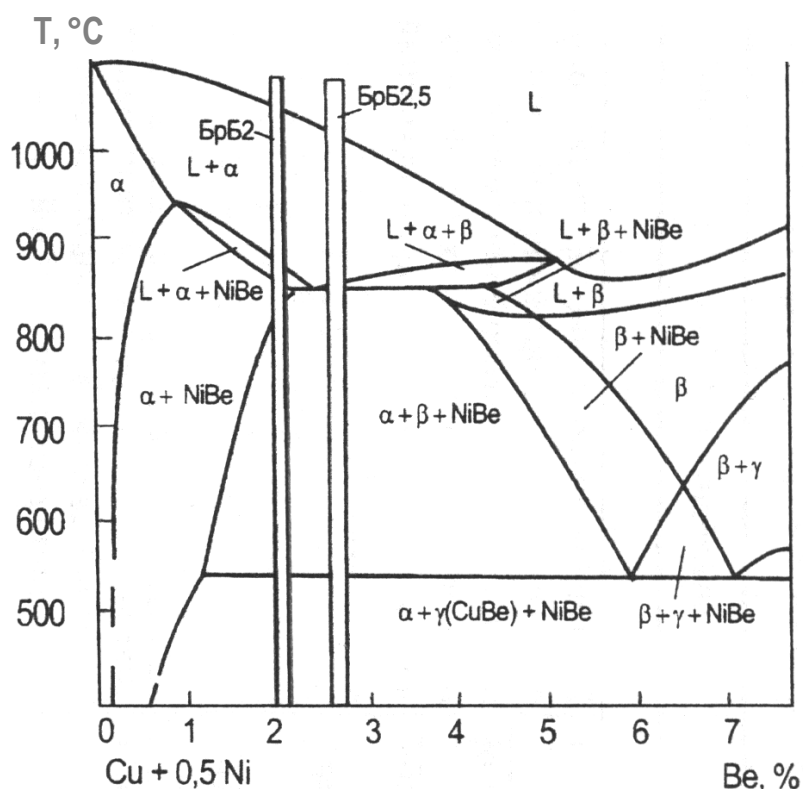


Рис. 4. Политермический разрез системы Cu-Be-Ni при содержании 0,5% Ni [13]

Таблица 8

#### Химический состав бериллиевых бронз [14]

Марка	Основные компоненты, %				Примеси, %, не более				
	Be	Ni	Ti	Mg	Al	Fe	Si	Pb	Всего
БрБ2	1,8...2,1	0,2...0,5	-	-	0,15	0,15	0,15	0,005	0,5
БрБ2,5	2,3...2,6	0,2...0,5	-	-	0,1	0,15	0,15	0,005	0,5
БрБНТ1,7	1,60...1,85	0,2...0,4	0,10...0,25	-	0,15	0,15	0,15	0,005	0,5
БрБНТ1,9	1,85...2,10	0,2...0,4	0,10...0,25	-	0,15	0,15	0,15	0,005	0,5
БрБНТ1,9Мг	1,85...2,10	0,2...0,4	0,10...0,25	0,07...0,13	0,15	0,15	0,15	0,005	0,5

После дисперсионного твердения при старении готовые детали из бериллиевых бронз приобретают высокие упругие свойства [7]: предел упругости достигает 750...770 МПа, предел выносливости – 250...290 МПа (на базе  $1 \cdot 10^8$  циклов), твердость HV – 350...400 МПа.

Температуруоустойчивость упругих элементов из бериллиевых бронз значительно выше по сравнению с другими сплавами на медной основе, электропроводность составляет 25...30% от электропроводности чистой меди. Бериллиевые бронзы хорошо свариваются и паяются. Обработка резанием деталей из бериллиевых бронз даже после дисперсионного упрочнения затруднений не вызывает. Типичные свойства бериллиевых бронз представлены в табл. 9, гарантируемые механические свойства полуфабрикатов из бериллиевых бронз – в табл. 10.

Таблица 9

## Типичные свойства бериллиевых бронз [15]

Марка	Состояние материала	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	НВ, МПа	$\sigma_{0,005}$ , МПа	Е, ГПа	КСУ, МДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{-1}$ на базе $1 \cdot 10^8$ циклов, МПа
БрБ2	Закаленное	500	250	40	90	130	117	0,7	-
	Состаренное	1250	1000	3	370	770	131	0,125	245
	Состаренное после закалки и деформации на 40%	1350	1200	2	400	960	135	-	294
БрБ2,5	Закаленное	550	300	30	115	160	120,5	-	-
	Состаренное	1300	1100	2	380	790	133	-	-
	Состаренное после закалки и деформации на 40%	1400	1300	1,5	410	910	138	-	294
БрБНТ1,7	Закаленное	420	220	50	85	120	107	-	-
	Состаренное	1150	930	7	320	700	128	-	245
	Состаренное после закалки и деформации на 40%	1250	1150	3	360	890	131,5	-	275
БрБНТ1,9	Закаленное	480	250	50	90	130	110	-	-
	Состаренное	1250	1000	6	360	770	130	-	245
	Состаренное после закалки и деформации на 40%	1350	1180	2	400	960	134	-	294

Таблица 10

Гарантируемые механические свойства полуфабрикатов  
из бериллиевых бронз [7]

Марка	Вид полуфабриката	Состояние материала	Диаметр, (толщина), мм	Механические свойства в пределах или не менее		
				$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	НВ (HV), МПа
БрБ2	Прутки	Мягкое (после закалки и отжига)	5,0...40,0	392...590	25	100...150
		Твердое (деформированные после закалки)	5,0...150	735...980	1,0	150
			15,0...40,0	640...880	1,0	150
		Состаренное после закалки	5,0...40,0	1080	2,0	320
		Состаренное после закалки и деформации	5,0...15,0	1170	2,0	340
	Прутки	Прессованное	42...100	442	20	-
	Проволока	Мягкое (после закалки)	0,10...1,00	390...637	20	-
			1,10...5,00	390...590	25	-
		Твердое	0,06...0,50	920...1370	-	-
			0,55...5,00	735...980	-	-
			5,50...12,00	640...980	-	-
		Состаренное	0,06...0,90	1080	-	-
			1,00...12,00	1080	1,0	-
БрБ2, БрБНТ1,9	Полосы, ленты	Мягкое (после закалки)	(0,02...0,14)	-	-	(130)
			(0,15...0,25)	390...590	20	(130)
			(>0,25)	390...590	30	(120)
БрБ2, БрБНТ1,9, БрБНТ1,7	Полосы, ленты	Твердое (деформированные после закалки на 30...40%)	(0,025...0,14)	-	-	(170)
			(0,15...0,25)	590...880	-	(160)
			(>0,25)	640...930	2,5	(150)
БрБ2, БрБНТ1,9	Полосы, ленты	Состаренное (после закалки)	(0,02...0,14)	-	-	(330)
			(0,15...0,25)	1080...1470	-	(330)
			(>0,25)	1130...1470	2,0	(330)
БрБ2, БрБНТ1,9, БрБНТ1,7	Полосы, ленты	Состаренное (после закалки и деформации на 30...40%)	(0,02...0,14)	-	-	(360)
			(0,15...0,25)	1130...1570	-	(360)
			(>0,25)	1180...1570	1,5	(360)

Известно [8], что двойные медно-бериллиевые сплавы, содержащие от 1,5 до 4% бериллия по массе, после нагрева под закалку до 750...800°C, закалки в воде и старения при 250...400°C сильно упрочняются.

Механизм упрочнения бериллиевых бронз можно описать следующим образом [16]. Поскольку с понижением температуры растворимость бериллия резко снижается (рис. 2), то кристаллизация бериллиевых бронз

происходит с образованием  $\alpha$ -твердого раствора. При дальнейшем понижении температуры  $\alpha$ -твердый раствор распадается с выделением  $\beta$ -фазы, состав которой является переменным в широких пределах. При температуре  $578^{\circ}\text{C}$  происходит эвтектоидный распад  $\beta$ -фазы с образованием  $\alpha$ -твердого раствора и  $\gamma$ -фазы. Фаза  $\gamma$  является упорядоченным твердым раствором на основе соединения  $\text{CuBe}$ . При дальнейшем охлаждении в результате резкого снижения растворимости бериллия в меди происходит дальнейшее выделение частиц  $\gamma$  из  $\alpha$ -фазы и упрочнение  $\alpha$ -твердого раствора. Эти превращения дают возможность управлять свойствами бериллиевых бронз путем применения различных режимов термической обработки.

Установлено, что наиболее высоких свойств изделий из бериллиевых бронз удастся достичь при использовании закалки с последующим старением.

Целью нагрева бериллиевой бронзы под закалку является растворение бериллия в твердой меди, снятие внутренних напряжений, появляющихся в сплаве в результате пластической деформации. При закалке происходит фиксирование пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора бериллия в меди, что обеспечивается изменением растворимости бериллия в меди в твердом состоянии с изменением температуры.

После закалки пересыщенный твердый раствор бериллия в меди термодинамически неустойчив и способен к распаду, при этом распад пересыщенного  $\alpha$ -твердого раствора в медно-бериллиевых сплавах происходит при нагреве закаленного сплава до температуры выше  $250^{\circ}\text{C}$ . При комнатной температуре распад пересыщенного твердого раствора происходит крайне медленно и продолжается несколько лет.

В настоящее время полуфабрикаты круглого сечения (прутки и проволоку) из бериллиевых бронз получают из слитков большого диаметра (163...200 мм) методами обработки металлов давлением: прессованием, прокаткой и волочением.

Схема производства продукции из бериллиевых бронз с использованием в качестве литых заготовок слитков большого диаметра имеет существенные недостатки. При полунепрерывном литье слитки бериллиевых бронз имеют резко выраженную крупную столбчатую структуру со стыком кристаллов по оси слитка (рис. 5). Такая структура затрудняет прокатку и прессование слитков и нередко приводит к браку по расслоениям и трещинам, снижая выход годной продукции [17]. Вследствие явления обратной ликвации поверхность слитка при полунепрерывном литье обогащается бериллием, в результате чего на ней образуется слой с высоким содержанием  $\gamma$ -фазы. Для того чтобы удалить поверхностный слой с высоким содержанием хрупкой  $\gamma$ -фазы и избежать образования поверхностных трещин при дальнейшей обработке давлением, слитки подвергают обточке на глубину 5...8 мм.

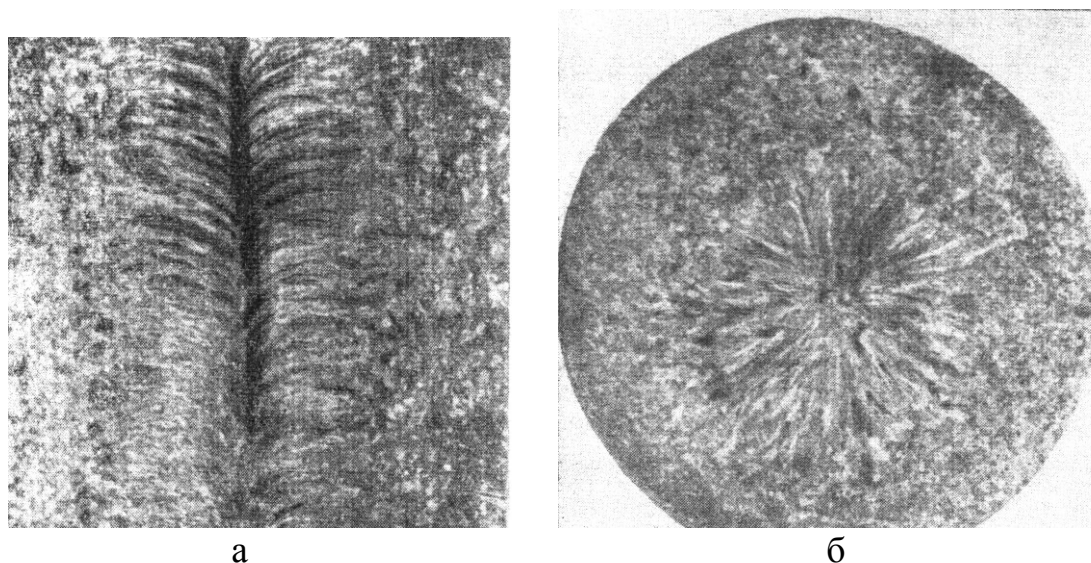


Рис. 5. Макроструктура слитка бериллиевой бронзы БрБ2 диаметром 190 мм, отлитого методом полунепрерывного литья: а – продольное сечение; б – поперечное сечение

Известно, что механические свойства литых заготовок и возможность их дальнейшей пластической деформации определяются размерами и распределением структурных составляющих сплава по сечению слитка. Упрочнителем бериллиевых бронз является  $\gamma$ -фаза, размер и равномерность распределения которой в значительной степени определяют прочностные характеристики данных сплавов.

Установлено, что наиболее высоких свойств удастся достичь при использовании закалки и старении полуфабрикатов из бериллиевых бронз, причем чем дисперснее  $\gamma$ -фаза в литом состоянии и меньше размер зерна, тем эти свойства выше. Учитывая тот факт, что полуфабрикаты из бериллиевых бронз применяются для изготовления деталей ответственного назначения, которые используются в устройствах и механизмах в авиационной, приборостроительной, автомобилестроительной, судостроительной и атомной промышленности, к полуфабрикатам из бериллиевых бронз нормативная документация предъявляет жесткие требования по размеру и характеру распределения упрочняющей  $\gamma$ -фазы по сечению изделия. Для получения дисперсных равномерно распределенных частиц  $\gamma$ -фазы в слитках полунепрерывного литья и соответственно для повышения технологичности сплава при дальнейшей пластической обработке проводят гомогенизацию слитков в течение 12...14 ч при температуре 700...750°C. Микроструктура слитка бериллиевой бронзы марки БрБ2 до и после гомогенизации приведена на рис. 6.

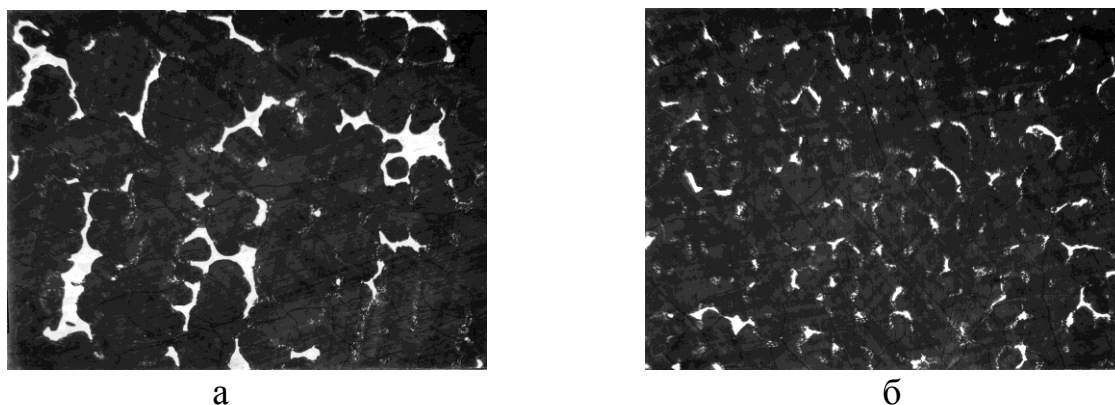


Рис. 6. Микроструктура слитка БрБ2 диаметром 190 мм (x200):  
а – до гомогенизации; б – после гомогенизации. Белые участки –  $\gamma$ -фаза

Одним из способов устранения явления обратной ликвации бериллия в литых заготовках, измельчения структуры сплавов и формирования дисперсных равномерно распределенных частиц  $\gamma$ -фазы является получение непрерывно-литых заготовок малого сечения (диаметром 12...16 мм), предназначенных для непосредственного волочения в литом состоянии без проведения предварительных энергоемких операций термической обработки. Заготовки малого сечения как термически тонкие тела подвергаются более интенсивному охлаждению, чем слитки большого диаметра, поэтому создаются условия для возникновения большого количества центров кристаллизации, что позволяет получить литые заготовки с мелкой структурой и дисперсной равномерно распределенной упрочняющей фазой.

### **1. 3. Проблемы получения слитков медных сплавов со специальными свойствами непрерывным способом литья**

Медные сплавы со специальными свойствами отличаются высокими механическими свойствами, коррозионной стойкостью и хорошо обрабатываются давлением в горячем и холодном состоянии. Изделия из медных сплавов эксплуатируются в агрессивных средах, в узлах трения, в изделиях антифрикционного назначения и др., поэтому к слиткам, а также к полуфабрикатам из медных сплавов предъявляются жесткие требования по плотности материала, однородности химического состава и механических свойств [18].

В настоящее время при выплавке медных сплавов в качестве шихтовых материалов используется большое количество отходов и вторичного сырья. Содержащиеся на поверхности отходов следы масел и влаги взаимодействуют с компонентами жидкого сплава, образуя оксиды металлов и выделяя водород, активно абсорбируемый жидким металлом, увеличивая тем самым газонасыщенность сплава [19]. При охлаждении жидкого металла растворенные газы выделяются из раствора и могут всплывать и удаляться до тех пор, пока металл остается жидким. При

температуре кристаллизации вязкость жидкого металла увеличивается и условия для всплывания газовых пузырей ухудшаются [20]. Применение электромагнитного перемешивания при непрерывной разливке медных сплавов интенсифицирует удаление газовых пузырей из расплава, во-первых, за счет обламывания силовыми потоками ветвей растущих дендритов, которые препятствуют всплыванию газовых пузырей, и, во-вторых, за счет возможности мелких пузырей к слиянию в более крупные пузыри, что способствует дегазации расплава [19].

Медные сплавы, имеющие широкий интервал кристаллизации, отличаются резко выраженной дендритной структурой в литом состоянии, а при затвердевании этих сплавов образуется рассеянная усадочная пористость, расположенная между дендритами по всему сечению слитка, что нежелательно для дальнейшей обработки давлением [21]. Любая несплошность в полученном слитке при обработке давлением не исчезнет, а вытянется. В итоге подобный порок поражает полуфабрикат на большую длину. Кроме того, рассеянная пористость в отлитых слитках пагубно сказывается на механических и эксплуатационных свойствах (прочность, пластичность и герметичность) изделий из таких слитков [22].

Вялое протекание диффузии в системе Cu – легирующий элемент вызывает при относительно высокой скорости охлаждения развитие ликвации как по сечению слитка, так и внутри отдельных дендритов, что приводит к химической и физической неоднородности литой заготовки [23]. Вследствие этого деформируемый полуфабрикат в ходе пластической обработки будет проявлять анизотропность механических свойств.

Во многих работах [20, 24-28] отмечалось, что повышенное качество литого металла достигается увеличением интенсивности отвода тепла. Увеличение интенсивности теплоотвода при затвердевании слитка приводит к измельчению структурных составляющих литых заготовок, что в свою очередь уменьшает неоднородность структуры и свойств полуфабрикатов из медных сплавов. Авторы работы [29] говорят о возрастании температурных напряжений в связи с увеличением интенсивности теплоотвода от формирующегося слитка. Температурные напряжения могут вызывать разрушение слитка либо стать причиной коробления литых заготовок и разрушения их в процессе пластической деформации. Авторы предлагают для уменьшения величины температурных напряжений осуществлять интенсивный теплоотвод от слитка в начале процесса затвердевания до момента окончания затвердевания внутренних участков. Основной путь снижения остаточных температурных напряжений, которым пользуются по сей день, – это проведение гомогенизационного отжига слитков перед пластической деформацией либо осуществление интенсивного теплоотвода путем наложения внешних воздействий в процессе непрерывного литья медных сплавов (вибрация и ультразвуковая обработка, наложение электромагнитных полей или введение микрохолодильников).



## **2. ЛИТЬЕ И ОБРАБОТКА КАДМИЕВОЙ БРОНЗЫ**

Получение качественных слитков из кадмиевой бронзы (БрКд1) традиционным способом литья в изложницу сопряжено с большими технологическими трудностями. Прежде всего большой склонностью сплава к обратной ликвации. Низкая температура плавления и кипения кадмия обуславливает значительный угар металла при плавке и разливке его в слитки, иногда достигающий до 30...50%. Появление ликвата на поверхности слитков вызывает низкую стойкость изложниц и неудовлетворительную поверхность слитков. В обычных условиях литья в слитках образуется крупнозернистая столбчатая структура, обладающая большой анизотропией свойств. Разливка этого сплава на установке непрерывного литья имеет те же недостатки. Кроме того, увеличиваются потери кадмия при переливе сплава из печи в миксер, а также с поверхности расплава в миксере и кристаллизаторе во время всего процесса литья. Как результат – по высоте слитка наблюдается большой разброс по содержанию кадмия.

Все указанные выше недостатки производства слитков из кадмиевой бронзы касаются технологического аспекта.

Одной из главных проблем в данном вопросе следует считать экологическую. Выделение исключительно токсичных паров в атмосферу крайне неблагоприятно сказывается на здоровье человека. Содержание паров кадмия на рабочем месте иногда превышает ПДК в 100 раз.

Выполненные исследования по суспензионной разливке сплавов явились основой для постановки задачи позднего легирования сплава с целью уменьшения безвозвратных потерь остродефицитных и дорогостоящих компонентов.

В связи с вышеизложенным поставлена задача: разработать оптимальную с точки зрения потерь кадмия технологию плавки и литья кадмиевой бронзы, обеспечивающую получение слитков с высоким уровнем технологических свойств.

### **2. 1. Ретроспектива исследований кадмиевой бронзы**

Сплав БрКд1 относится к малолегированным медным сплавам, содержание кадмия в нем по требованиям ГОСТ 18175-78 [14] находится в пределах 0,9...1,2%. Кадмий относится к числу немногих элементов (в списке находятся серебро, платина и др.), которые практически не снижают теплопроводности и электропроводности меди, существенно повышая ее прочностные характеристики [1]. Пластичность слитков этого сплава недостаточна для горячей прокатки, что усложняет технологию пластической обработки из-за введения перед горячей прокаткой операции прессования, приводящей к резкому снижению выхода годного.

До последнего времени заготовительное прессование считалось неизбежным, хотя в работе П. И. Градусова [31], относящейся еще к началу 1930-х годов, сообщалось об успешных промышленных экспериментах по прокатке круглых слитков диаметром 115 мм с содержанием кадмия 0,59...2,52%. По результатам опытов был сделан вывод о том, что предел прокатываемости в горячую сплава меди с кадмием практически ограничен содержанием кадмия 1,2% и рекомендуемая температура нагрева слитков перед прокаткой составляет 780...800°C.

В конце 1940-х – начале 1950-х годов на заводах по обработке цветных металлов началось широкое внедрение полунепрерывного способа литья многих металлов и сплавов (в том числе и сплава БрКд1) взамен наполнительного с целью улучшения качества слитков и повышения технико-экономических показателей процесса литья. Ожидалось, что внедрение этого способа повысит деформируемость и качество слитков. Однако опыты по прокатке слитков БрКд1, полученных методом полунепрерывного литья, проведенные Р.А. Бахтиаровым, Г.Н. Покровской с сотрудниками, не дали положительных результатов[31]: заготовки растрескивались при первых же проходах (рис. 7).

Авторы объяснили разрушение отсутствием прочных связей между дендритами вследствие их незначительной разветвленности и наличием межкристаллитных несплошностей усадочного происхождения. Опираясь на такое объяснение, они пытались повысить пластичность металла за счет оптимизации режимов литья, однако положительных результатов получить не удалось.



Рис. 7. Характер разрушения слитка кадмиевой бронзы при прокатке

Дальнейшее исследование причин растрескивания слитков полунепрерывного литья при горячей прокатке было проведено немецкими специалистами В. Брандштеттером и Г. Рудольфом [32]. Для выявления причин образования трещин были изучены микроструктура и химическая неоднородность металла в приповерхностной корочке слитка толщиной 0,1...0,2 мм на установке «Самеса» и электронном микроскопе при 1000-кратном увеличении. Было выявлено, что по границам зерен имеются выделения, представляющие собой эвтектику с высоким содержанием

кадмия и температурой плавления 544°C. Поскольку горячая прокатка слитков производится при температуре нагрева слитков под прокатку 800...850°C, образование трещин в статье [32] объясняется тем, что границы зерен в зоне литейной корочки оплавляются. Для того чтобы избежать образования эвтектики, авторы предложили либо увеличить скорость охлаждения при литье, подавив тем самым ликвацию кадмия, либо выдержать слитки при нагреве под прокатку до 800...850°C минимум 45 мин, совместив тем самым процесс нагрева с гомогенизирующим отжигом. Однако в работе [32] не приведены результаты экспериментальной проверки предложенных рекомендаций.

Увеличение скорости охлаждения с помощью суспензионной разливки несколько подтвердило ранее выдвинутый тезис [33]. Однако в результате проведенной работы установлено, что деформируемость литой кадмиевой бронзы существенно зависит от масштабного фактора, количества введенных в расплав инокуляторов, и прокатываемость ее сегодня обеспечивается лишь в случаях, когда слитки имеют небольшую площадь поперечного сечения.

Вместе с тем переход на большие размеры слитков, как отмечается в работах [34, 35], связан с большими технологическими трудностями. Так, например, в слитках диаметром 165 и 196 мм, отлитых со скоростью 15 м/ч и 12 м/ч, наблюдались центральные межкристаллитные трещины, возникающие в результате высокого градиента температур между центром и поверхностью слитка [31]. На поверхности слитков круглого сечения, отлитых со скоростью 14...15,5 м/ч, и особенно в углах слитков квадратного сечения образовывались поперечные трещины, величина которых возрастала с повышением скоростей вытягивания [33].

По мнению авторов, межкристаллитные несплошности представляют собой усадочные пустоты, известные под термином «слоевая пористость», и образуются благодаря значительному интервалу кристаллизации сплава БрКд1. Полагают [36], что первично выпавшие кристаллы, обогащенные медью, в условиях направленного охлаждения растут в направлении главных осей дендритов, опережая в скорости рост осей второго и последующего порядков. Усадка затвердевающей жидкой фазы в междендритных каналах будет приводить к образованию усадочных несплошностей удлиненной формы, по виду напоминающих трещины [16]. Устранение этого дефекта достигалось снижением скорости литья или увеличением высоты кристаллизатора [31]. Качественные слитки диаметром 100 мм без усадочных несплошностей были получены при отливке со скоростью литья 9,6 м/ч, температуре разливки 1270...1300°C, а слитки диаметром 165 мм – при скорости литья 4 м/ч [33].

В работах [17, 19] рассматривается вопрос получения качественной поверхности слитков из кадмиевой бронзы при использовании вибрации кристаллизатора, в этом случае поверхность расплава в кристаллизаторе

покрыта слоем прокаленной сажи. Авторами также показано, что ликвация кадмия может быть подавлена с помощью вибрации кристаллизатора и при оптимальных режимах может быть получена поверхность слитков без трещин, надрывов и неслитин.

Однако до сих пор остаются нерешенными вопросы снижения безвозвратных потерь дорогостоящих компонентов, таких как кадмий, цинк, олово, церий и др.

В результате проведенных экспериментов авторами работы [39] установлено, что угар кадмия при полунепрерывной разливке составляет 36%, при литье в изложницы – 28,5%. В лабораторных опытах степень усвоения легирующего компонента, как отмечается в работах [40...42], не превышает 50...60%. Установлено, что потери кадмия обусловлены в первую очередь его потерями в момент легирования [43]. В целом обнаруживается единый подход исследователей к выбору метода повышения степени усвоения легирующей добавки расплавом – кадмий необходимо вводить в расплавленную ванну жидкой меди в виде лигатуры медь–кадмий [44-47]. При этом потери при использовании лигатуры определяются продолжительностью периода кипения, скоростью растворения кадмия из пузырьков пара и временем пребывания парового пузырька в металлическом расплаве.

Потери кадмия при введении его лигатурой Cu–Cd могут быть определены из зависимости, полученной авторами работы [47]:

$$Y = (1 - \varphi T^{\frac{3}{2}} \cdot C_p h)^2 \cdot \left[ 1 - \left( \frac{X_K}{1 - X_K} \cdot \frac{1 - X_{л}}{X_{л}} \right) \right],$$

где  $Y$  – потери кадмия с угаром;  $\varphi$  – постоянная для выбранных условий;  $T$  – температура;  $C_p$  – равновесная концентрация кадмия на границе расплав – пар;  $h$  – глубина ввода добавки;  $X_K$  – массовая доля легирующего в сплаве, температура которого равна температуре ликвидус сплава, отвечающего концентрации  $C_p$  для данной температуры расплава;  $X_{л}$  – содержание легирующего в лигатуре.

Как следует из приведенной формулы, на величину потерь главным образом влияет содержание кадмия в лигатуре, глубина ввода добавки и температура расплава. Экспериментально показано, что ввод кадмия лигатурой Cu–30% Cd ведет к снижению угара кадмия в 3...4 раза. Как следует из этой же работы, такого же снижения безвозвратных потерь с угаром можно достичь и за счет увеличения глубины ввода легирующей добавки с 1 до 7 см. Главное внимание авторами уделено вопросу получения лигатуры определенного состава. К сожалению, авторами не рассматривается сложность проблемы получения лигатуры вообще и Cu–Cd в частности. Следует отметить, что в ряду токсичных элементов

пары кадмия стоят первыми. И получение лигатуры также связано с потерями и выделениями этих паров в атмосферу, процесс получения лигатуры требует специальных участков с хорошими вытяжными устройствами и имеет очень низкую производительность. К тому же этот процесс энерго- и трудозатратный.

Анализ особенностей литья слитков из кадмиевой бронзы и имеющихся технических решений по повышению экономических и экологических показателей этого процесса приводит к следующим выводам. Главными проблемами являются вопросы рационального способа легирования меди легколетучими компонентами, разработки оптимальных технологических режимов непрерывного литья сплавов с применением суспензионного их легирования в кристаллизаторе или какой-то промежуточной емкости с изучением особенностей формирования структуры и свойств слитков и, как следствие, возможность горячей прокатки этих слитков без предварительного их прессования.

Важность решения этих задач очевидна из-за нарастающего дефицита цветных металлов и усложняющейся экологической обстановки в стране и мире.

Выполненные ранее исследования о влиянии микрохолодильников (дисперсных металлических частиц) и трубчатых холодильников явились основой для разработки технологии внепечного легирования сплавов в кристаллизаторе. При этом полагали, что трубчатый холодильник может служить «капсулой» или внешней оболочкой для легирующего легкокипящего компонента. Ниже приведены результаты исследования, позволившие определить наиболее рациональный способ легирования сплава.

Для того чтобы разработать технологический регламент этого процесса, необходимо ответить на ряд вопросов. Во-первых, в какой мере внешняя медная оболочка будет служить термическим сопротивлением при закипании легирующего компонента. Во-вторых, каков механизм взаимодействия легирующего компонента и расплава. Ответы на эти вопросы позволят определить технологические параметры процесса (толщину оболочки, глубину ввода легирующего, скорость ввода и скорость литья, температуру основного металла и др.) и особенности затвердевания слитков с применением суспензионного легирования.

## **2. 2. Теплоотдача при кипении кадмия**

При вводе легколетучего легирующего компонента, такого как кадмий, в расплав в чистом виде – кусками – происходит его мгновенное вскипание, как только он коснется поверхности расплава. Часть его успеет углубиться в ванну расплава и вскипит уже в ней. Образующиеся пузыри пара будут растворяться в расплаве и его легировать. В ванне печи, где

конвекция расплава существенна, при определенной выдержке произойдет усреднение массы по химическому составу с помощью диффузионных и конвективных потоков. Параметром оценки потерь легирующего компонента может служить величина усвоения его [38]:

$$\eta = \frac{m}{m_0} \cdot 100\%,$$

где  $m$  – масса усвоенного элемента основным расплавом;  
 $m_0$  – первоначальная масса легирующего элемента.

Как уже указывалось ранее, величина потерь кадмия при традиционной плавке может достигать 50...60%, что говорит о крайне низкой эффективности этого способа.

Повысить этот показатель представляется возможным, защитив легирующий компонент защитной оболочкой (обмазкой или слоем металла, входящего в состав сплава и имеющего температуру плавления выше температуры кипения легирующего элемента).

Ранее выполненные опыты с трубчатыми холодильниками [49] показали возможность использования их в качестве защитной оболочки при легировании легколетучими компонентами. Причем этот процесс можно осуществить непосредственно в формообразующем устройстве, например кристаллизаторе. Вместе с тем возникают вопросы теплового взаимодействия легирующего компонента с основным расплавом через трубчатую оболочку, глубины ввода, размера трубчатой оболочки, а также соотношения внутреннего диаметра стержня (легирующего) со скоростью литья для получения необходимого состава сплава. Степень усвоения легирующего будет зависеть главным образом от того, насколько быстро и на каком уровне от зеркала расплава он закипит.

При вводе легколетучей легирующей добавки в расплав происходит ее закипание и возгонка к поверхности расплава и в атмосферу, так как значительный перегрев металла выше температуры насыщения компонента приводит к образованию паровых пузырей. По данным работы [50], повышение диаметра пузырей от 0,5 до 7,5 см ведет к снижению степени усвоения магния на 22% при температуре чугуна 1250°C и глубине ванны 12,7 см.

В зависимости от плотности теплового потока на поверхности нагрева образуются отдельные паровые пузыри либо слой пара [51].

Согласно существующим представлениям рост паровых пузырей на поверхности происходит за счет тепла перегретого слоя жидкости, окружающей пузырь, и за счет тепла, передаваемого от поверхности нагрева через основание пузыря.

Вероятность вскипания перегретой жидкости в объеме увеличивается по мере увеличения перегрева [52].

Можно предположить, что рост паровых пузырьков происходит на внутренней поверхности медной оболочки за счет подвода к ним теплоты путем теплопроводности из окружающего пузырек перегретого слоя кадмия через межфазную поверхность  $F_{\text{ж}}$  и через поверхность под пузырьком  $F_{\text{с}}$  в основании. Примем, что скорость роста пузырей при низких давлениях выше, чем при высоких, и что с увеличением перегрева жидкости скорость роста пузырей повышается в обоих случаях [51]. Частота отрыва пузырей от поверхности медной оболочки будет также зависеть от ряда факторов, например от температуры и давления пара в самом пузырьке. Процесс теплоотдачи при кипении отличается исключительной сложностью, так как необходимо учитывать как внешние условия, так и многообразие форм двухфазного потока в трубке, возникающего при кипении кадмия. Следует также отметить чрезвычайную сложность отвечающих им количественных закономерностей процессов теплоотдачи. Нашли широкое применение методы теории подобия [53], требующие математического описания процесса теплообмена, которое зависит от принятой физической модели процесса.

Установлено, что при кипении жидких металлов на поверхности нагрева пара образуется меньше [54]. Частота отрыва пузырей, число центров парообразования также меньше, что связано с физическими свойствами жидких металлов. Если жидкий металл не смачивает поверхность нагрева, значения коэффициента теплоотдачи соответствуют величинам, характерным для пленочного кипения. Слой малотеплопроводного пара, покрывающий поверхность, уменьшает интенсивность теплообмена во много раз, поэтому переход от пузырькового кипения к пленочному при постоянной плотности теплового потока приводит к резкому возрастанию температуры поверхности нагрева. При этом может наступить кризис теплообмена. При затрудненном образовании зародышей паровых пузырей (низкое давление, хорошая смачиваемость, гладкая поверхность) кризис может наступать, минуя стадию пузырькового кипения.

Плотность теплового потока, соответствующая переходу пузырькового кипения в пленочное  $q_{\text{кр}}$ , в случае свободного движения определяется в основном физическими свойствами жидкости и пара. Размер парового пузыря в бинарных смесях значительно меньше, чем в чистом компоненте. Более мелким пузырям труднее изолировать поверхность нагрева от жидкости, и кризис теплообмена наступает при большей плотности теплового потока. Основные же различия между характеристиками кризиса кипения в жидких металлах и обычных жидкостях связаны с различием коэффициентов теплопроводности и

разной смачиваемостью. Переход от режима испарения к развитому кипению для металлов, как правило, сопровождается существованием в довольно большом диапазоне давлений переходного режима неустойчивого кипения, при котором периодически теплосъем естественной конвекции сменяется вскипанием жидкого металла [52]. Вскипание даже при низких давлениях и высоких тепловых нагрузках носит характер взрывов, сопровождается резкими ударами и треском [53]. Наблюдаются весьма значительные пульсации как температуры жидкости, так и температуры пара. По мере повышения тепловых нагрузок и давления частота вскипаний увеличивается, но интенсивность сопровождающих их проявлений (треск, пульсации) уменьшается.

Закипание легирующей добавки в объеме расплава приводит к тому, что образующийся при кипении паровой пузырь начинает свое движение. Причем если подъемные силы превосходят по величине другие действующие на пузырь силы, то траектория его движения направлена вверх. Скорость всплывания пузыря, как отмечается в работе [54], в зависимости от числа и размеров пузыря может достигать значений порядка 30...40 см/с. Автором этой работы также было установлено, что при движении достаточно больших одиночных пузырей происходит не только их деформация, но и дробление на пузыри меньших размеров. Поднимающийся пузырек сплющивается, начинает пульсировать, в центре него образуется тонкая пленка, которая внезапно разрывается, и пузырек распадается на группу более мелких пузырьков. Эквивалентный радиус пузырьков, испытывающих такое дробление, составляет 2...3 см. Как показали эксперименты, проведенные авторами работы [47], с повышением температуры и давления наблюдается уменьшение размеров пузырьков при кипении магния. Оказалось, что по мере дальнейшего повышения температурного напора интенсивность этого уменьшения постоянно снижается.

При введении легирующего легколетучего компонента в виде проволоки, изолированной внешней оболочкой из металла основы, кипение его начинается на внутренней стороне трубообразной оболочки. Поскольку кипение происходит в замкнутом пространстве, пузыри пара вынуждены двигаться к нижнему срезу этой оболочки. При этом может возникнуть любой из пяти возможных режимов течения [54, 55] в зависимости от плотности теплового потока в этом длинном канале. В результате будет изменяться и коэффициент теплоотдачи. При пузырьковом и кольцевом режимах течения он будет возрастать, а при переходе к дисперсному режиму – уменьшаться, и при дисперсном режиме он обретет некоторую стабильность. Далее цикл повторяется.

После того как трубка расплавится, процесс начинает повторяться. Для раскрытия механизма суспензионного легирования и на основе разработки технологического процесса разлива с применением этого способа легирования необходимо исследовать процесс теплового взаимодействия расплава и проволоки в условиях, близких к реальным.



### **2.3. Исследование и разработка рационального способа введения кадмия в расплав меди**

В настоящее время слитки из кадмиевой бронзы получают наполнительным способом литья. В качестве плавильного агрегата используется печь ИЛК-1,2. Шихтовые материалы – медь катодная не ниже марки М1 по ГОСТ 859-2001, кадмий чушковый не ниже марки Кд2, отходы собственного производства, раскислитель – фосфористая медь. Порядок загрузки шихты: отходы собственного производства, затем листы катодной меди, раскислитель и кадмий с последними листами меди. С учетом угара и состава шихты кадмий шихтуется на 1,25...1,50%. Покровом в печи является прокаленный древесный уголь, разливку производят при температуре 1180...1210°C, контроль которой осуществляется хромель-алюмелевой термопарой. Отливка слитков производится в чугунную водоохлаждаемую изложницу. Для контроля за химическим составом сплава перед разливкой из печи отбирается рожковая проба. Отливаются слитки диаметром 163, 190, 240 и 300 мм.

Анализ технологических особенностей литья слитков из сплава БрКд1 показывает, что данный способ плавки и литья этого сплава имеет низкие производительность и выход годного, а также значительный угар кадмия. Так, выход годного при литье не превышает 64,4%, а с учетом прессования и прокатки составляет 56,0%. Безвозвратные потери кадмия достигают 30...50%, а в некоторых случаях возрастают до 70%. Вследствие ударов струи разливаемого металла о дно и стенки изложницы, особенно в начале разливки, поверхность получаемых слитков не всегда удовлетворительная. В таких слитках также обнаруживается присущая для данного метода усадочная рыхлость. Основным дефектом прессованных из слитков полуфабрикатов – заготовок для прутков и коллекторных полос – является шиферный излом и рыхлость. На готовых холоднотянутых коллекторных полосах в отдельных случаях наблюдаются тонкие продольные трещины, называемые «волосовинами». С большими трудностями сталкиваются и при прокатке заготовок вследствие сильной склонности сплава к проявлению обратной ликвации.

Одним из вариантов улучшения технико-экономических показателей процесса производства продукции из кадмиевой бронзы является переход с наполнительного литья на полунепрерывный либо непрерывный способ разливки. Однако главными при этом станут вопросы снижения потерь кадмия, суммарная величина которых возрастает вследствие длительной выдержки сплава в печи, дополнительного угара при переливе из печи в миксер и с открытой поверхности расплава в кристаллизаторе. В результате этого ухудшается санитарно-гигиеническая обстановка в цехе и окружающем воздушном бассейне, увеличивается доля токсичных выделений паров кадмия, что совершенно недопустимо.

В связи с этим при разработке эффективной с точки зрения экономики и экологически чистой технологии производства качественных слитков из кадмиевой бронзы следует прежде всего рассмотреть вопросы рационального легирования меди легколетучими компонентами.

С этой целью проведена большая серия опытов, в которых сравнивалась эффективность различных способов легирования меди кадмием. Кадмий вводили в ванну печи в виде кусков чистого кадмия, лигатуры медь-кадмий, в виде биметаллической проволоки, в которой сердцевину составлял чистый кадмий или лигатура Cu-40% Cd, а внешнюю оболочку – медь.

В некоторых опытах между сердцевиной и оболочкой располагался слой шлакообразующей смеси, состоящей из оксидов кремния и натрия и являющейся дополнительным термическим сопротивлением на пути от расплава к легирующему. Глубина погружения добавки во всех опытах и температура сплава (1180°C) были одинаковыми. После ввода кадмия расплав разливался в изложницы, в центре которых устанавливались хромель-алюмелевые термопары для снятия кривых охлаждения слитка. Отлитые слитки разрезались вдоль оси для проведения металлографических и химических исследований [39, 56, 57].

Эксперименты показали, что в некоторых случаях при легировании меди кусками чистого кадмия угар его достигал 70 %, при этом содержание кадмия в слитках было меньше расчетного. Легирование меди с помощью композиционной проволоки значительно снизило угар кадмия (табл. 11).

Изучение теплового состояния слитка во время затвердевания свидетельствует о том, что при легировании лигатурой и композиционной проволокой сплав выливается в изложницу при меньшей температуре и дальнейшее охлаждение его в изложнице протекает при более благоприятных тепловых режимах (рис. 8). Этот факт свидетельствует о том, что медная оболочка служит захлаживающим элементом, и можно предположить, что и процесс легирования протекает при более низких температурах. По-видимому, ввод композиционной проволоки совмещает два процесса – введение инокуляторов и собственно легирование. Эта технология в литературе известна под названием «суспензионное легирование» сплавов, которое можно реализовать на практике непосредственно в формообразующем устройстве. Преимущества позднего суспензионного легирования очевидны: при непрерывных процессах литья – возможность перехода с отливки одного сплава на другой без промывных плавок, что при использовании индукционных канальных печей крайне выгодно, минимальные ресурсо- и энергозатраты, а также сохранение здорового воздушного бассейна. Кроме того, возможно повышение производительности установок непрерывного литья за счет увеличения скорости вытягивания слитков.

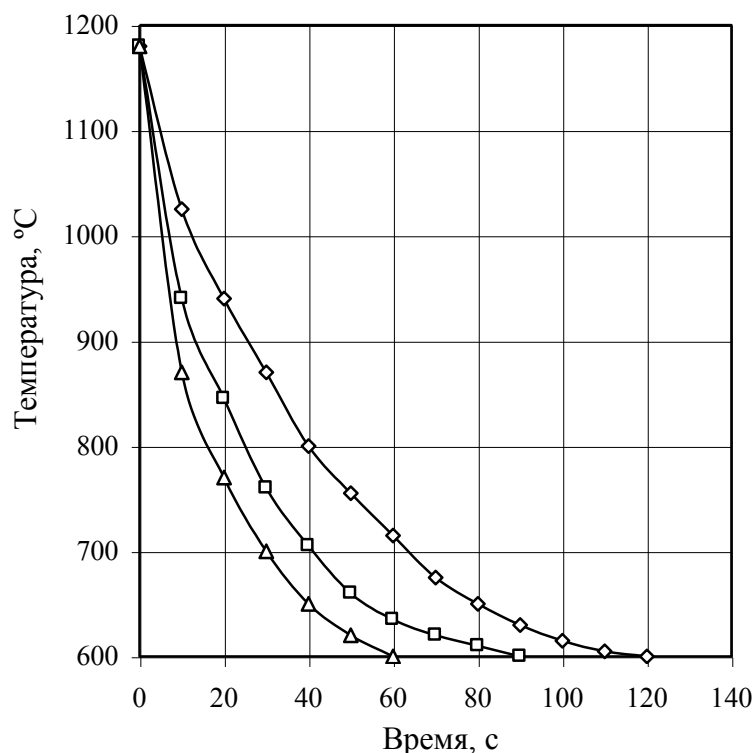


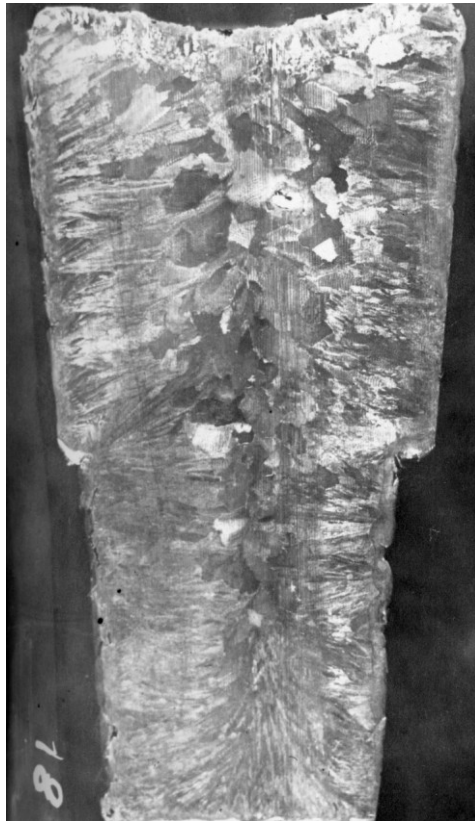
Рис. 8. Кривые охлаждения кадмиевой бронзы в изложнице при различных способах легирования:  $\diamond$  – чистым кадмием;  $\square$  – лигатурой Cu-Cd;  $\Delta$  – биметаллической проволокой

Особенности формирования структуры и свойств кадмиевой бронзы при суспензионном легировании будут рассмотрены ниже. В результате проведенных исследований получены макро- и микроструктуры слитков, которые показаны на рис. 9, 10.

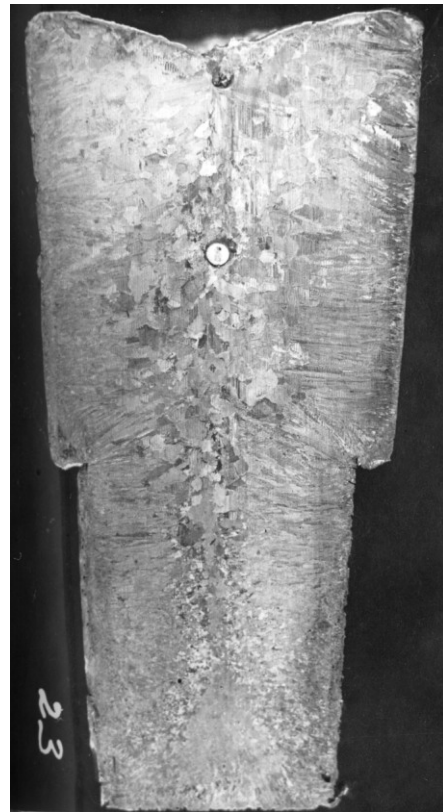
Совместный анализ кривых охлаждения и наблюдений структур позволил провести приближенный расчет параметров затвердевания – скорости зарождения кристаллов и их роста – по специальной методике. Все экспериментальные и расчетные данные представлены в табл. 11.

Таблица 11  
Экспериментальные и расчетные данные опытов

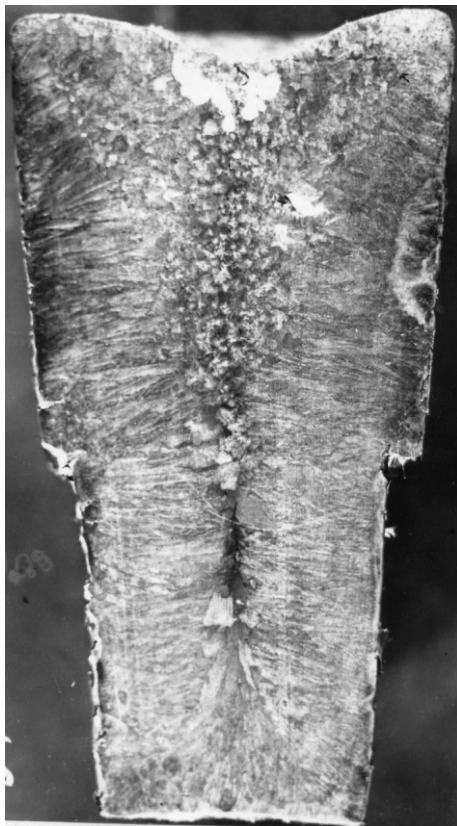
Способ легирования	Время затвердевания, ч	$d_{\text{ср}} \cdot 10^3, \text{ м}$	$n \cdot 10^{-12}, 1/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$	$C, \text{ м/ч}$	Угар Cd, %
Чистый кадмий	0,0046	1,39	0,68	0,44	46,0
Лигатура Cu–40% Cd	0,0025	1,02	1,16	0,40	29,3
Лигатура Cu–10% Cd	0,0014	0,40	11,40	0,60	22,3
Биметаллическая проволока	0,0016	0,37	14,40	0,72	20,7



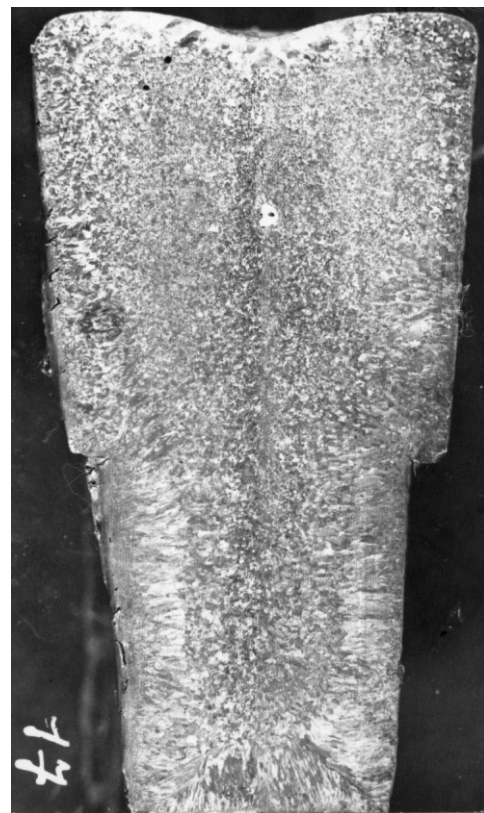
а



в

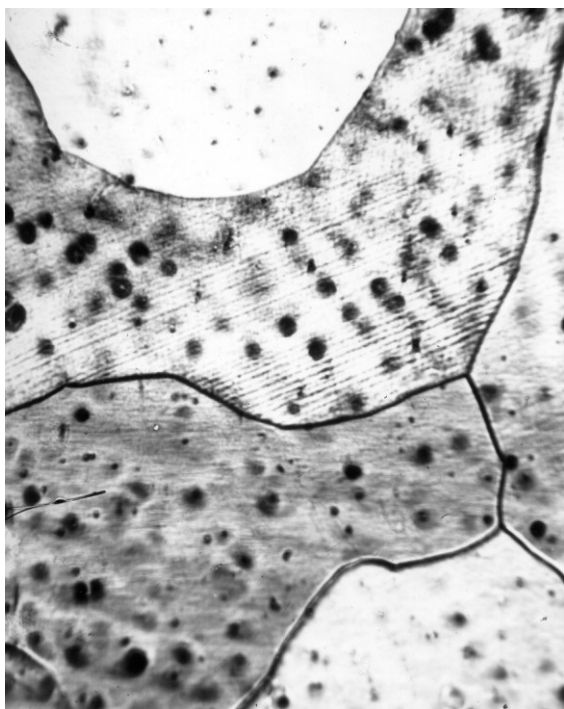


б



г

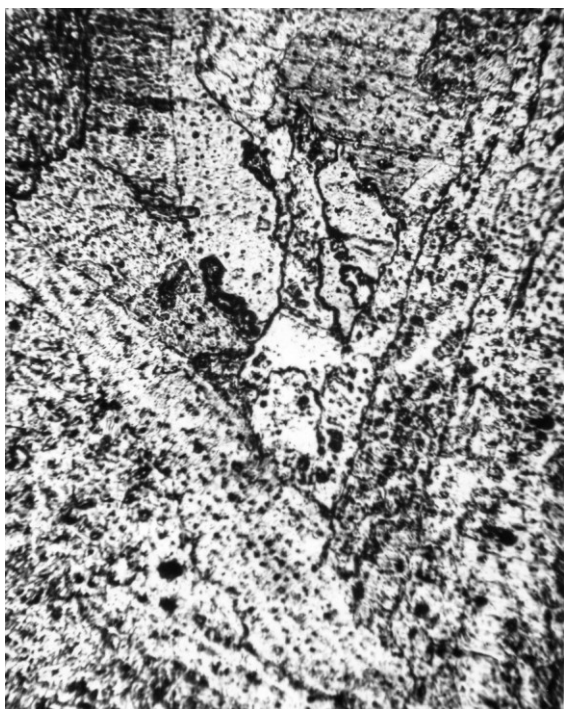
Рис. 9. Влияние способа легирования на структуру сплава БрКд1: а – чистым кадмием; б – лигатурой Cu-30% Cd; в – лигатурой Cu-15% Cd; г – биметаллической проволокой



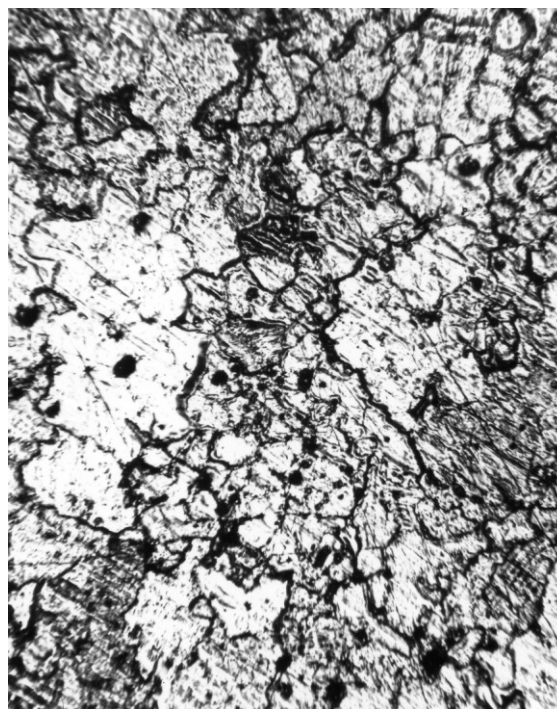
а



б



в



г

Рис. 10. Микроструктура слитков кадмиевой бронзы, полученной различными способами легирования: а – чистым кадмием; б – лигатурой Cu–30% Cd; в – лигатурой Cu–15% Cd; г – биметаллической проволокой

Следует отметить, что во всех случаях характер кристаллизации сплава дендритный, хотя в макроструктуре слитков наблюдаются некоторые отличия. Так, при легировании композиционной проволокой отсутствует зона столбчатых кристаллов. Микроструктура слитков представляет собой  $\alpha$ -твердый раствор. По границам зерен располагается фаза, обогащенная кадмием, при этом при суспензионном легировании участки, обогащенные кадмием, диспергируются. Неоднородность по содержанию кадмия в пределах зерна исследовалась с помощью микрорентгеноспектрального анализа на приборе «Сатеса».

Оказалось, что неоднородность распределения кадмия колеблется от 0,9 до 2%, размер дендритных ячеек составляет 50...100 мкм. В случае суспензионного легирования эти величины минимальные. Традиционным способом введения легкоплавких и легколетучих компонентов в расплав является введение их в виде лигатуры. Однако получение лигатуры – малопроизводительный и энергоемкий процесс. В результате выполненных исследований разработан новый способ получения лигатуры Cu-30% Cd [57].

Таким образом, выполненные исследования показали, что суспензионное легирование меди кадмием позволяет повысить степень усвоения кадмия медью, изменить структуру слитка, снизить внутридендритную ликвацию.

В связи с этим представляет несомненный интерес исследование теплового взаимодействия биметаллической проволоки и расплава, создание таких теплофизических параметров литья, которые позволили бы избежать выбросов токсичных паров в атмосферу и равномерно распределиться кадмию по всему объему расплава в лунке.

## **2. 4. Анализ теплового взаимодействия биметаллической проволоки и расплава**

Степень усвоения кадмия медью и равномерность распределения его в сплаве при легировании меди в кристаллизаторе в процессе литья в значительной степени определяются взаимодействием биметаллической проволоки с расплавом. При этом надо иметь в виду, что до определенного момента кадмий изолирован от расплава медной оболочкой и дважды изменяет свое агрегатное состояние. В связи с этим представляется важным рассмотреть процесс теплообмена биметаллической проволоки с расплавом.

Ранее был подробно рассмотрен вопрос о теплообмене металлических частиц с расплавом, определено время их плавления в расплаве в зависимости от температуры последнего и размера частиц. Изучению процесса плавления алюминиевой проволоки в стали посвящен ряд работ [43–45].

Р. Мачерди [61] провел многостороннее исследование подачи алюминиевой проволоки диаметром 1,5 см со скоростью 3 см/с в расплавленную сталь, перегретую на 80°C. Им показано, что в первоначальный момент времени на алюминиевую проволоку (вокруг торца и на боковую поверхность) настывает оболочка из закристаллизовавшейся стали, которая в дальнейшем становится термическим сопротивлением на пути теплопередачи между расплавом и проволокой. По мере погружения проволоки в расплав происходит сплавление участков, непосредственно прилегающих к ее торцу. В этот момент резко падает термическое сопротивление на границе между стальной оболочкой и алюминием, что приводит к утончению оболочки в этой области. И далее с погружением проволоки она остается некоторое время в целости. По мере дальнейшего оплавления оболочки по краям жидкий алюминий уже ничем не защищен от расплавленной стали и начинает быстро в ней расплавляться. Этот процесс сопровождается выделением тепла. В результате уже опустошенная стальная оболочка начинает расплавляться быстрее, чем происходит новое поступление алюминиевой проволоки в расплав. В дальнейшем весь процесс снова повторится.

Аналогичные процессы происходят при введении биметаллической проволоки в расплав. Отличие состоит в том, что намораживание меди происходит на внешнюю цилиндрическую оболочку из меди или какого-то другого компонента. На рис. 11 показаны последовательно стадии поведения биметаллической проволоки в расплаве.

Намерзающая оболочка тоже становится термическим сопротивлением при теплообмене между расплавом и легирующим компонентом. Позиции а и б на рис. 11 – процесс намерзания оболочки, в, г – процесс плавления внешней цилиндрической оболочки биметаллической проволоки.

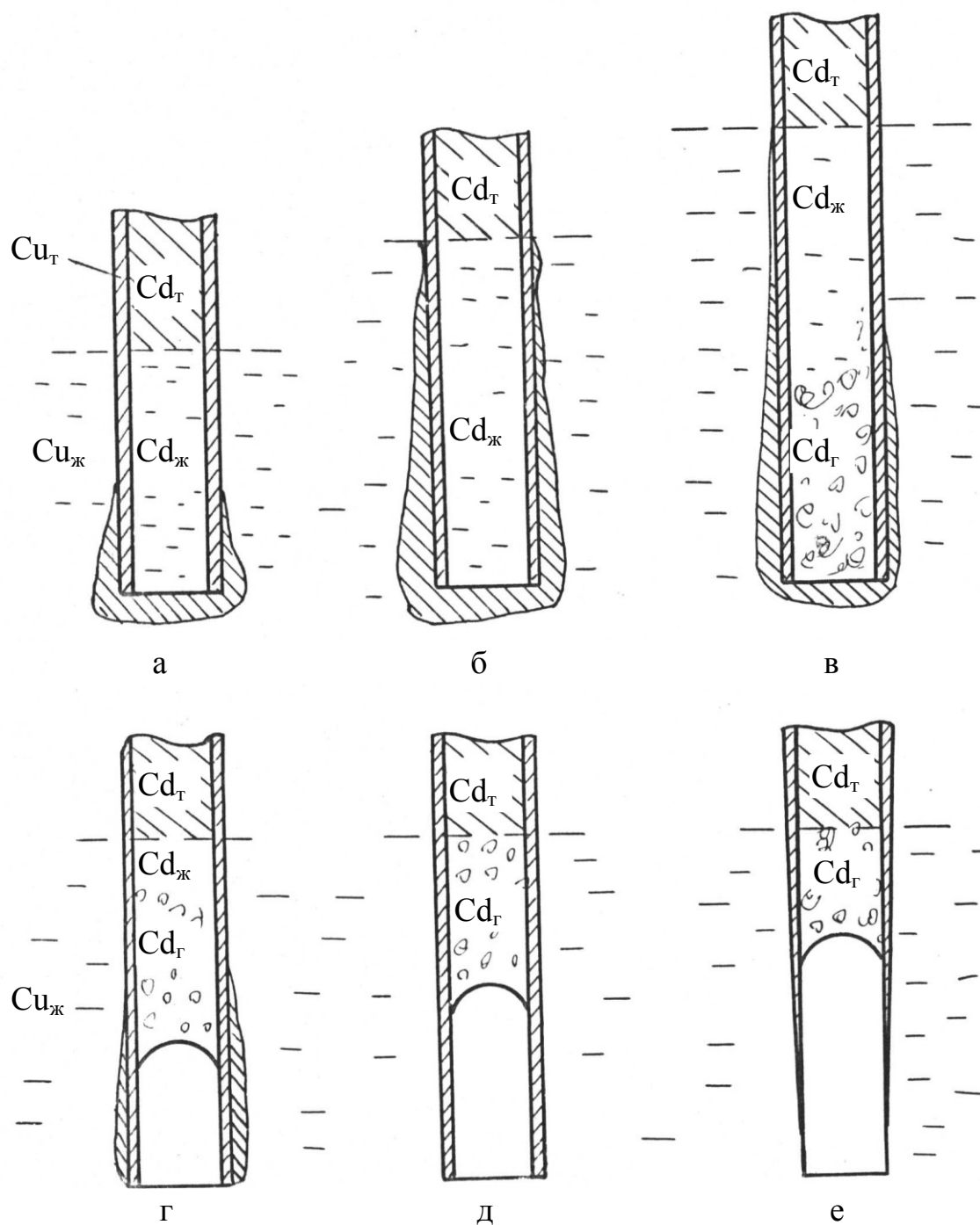


Рис. 11. Последовательное состояние биметаллической проволоки при погружении ее в неподвижную ванну расплавленной меди: а–е – время начала погружения проволоки, соответственно равное 1,0; 2,5; 5,0; 6,0; 6,5; 7,0 с



При этом кадмий изменяет свое агрегатное состояние по цепочке переходов  $Cd_{тв} \rightarrow Cd_{ж} \rightarrow Cd_{г}$ . С точки зрения потерь металла необходимо создать такие условия теплообмена, при которых расплавление медной оболочки происходило бы в последнюю очередь.

Опускание биметаллической проволоки в расплав меди на определенные промежутки времени (1,0...6,5 с) позволило установить тот факт, что кипение кадмия заканчивается быстрее, чем расплавляется медная оболочка (рис. 12).

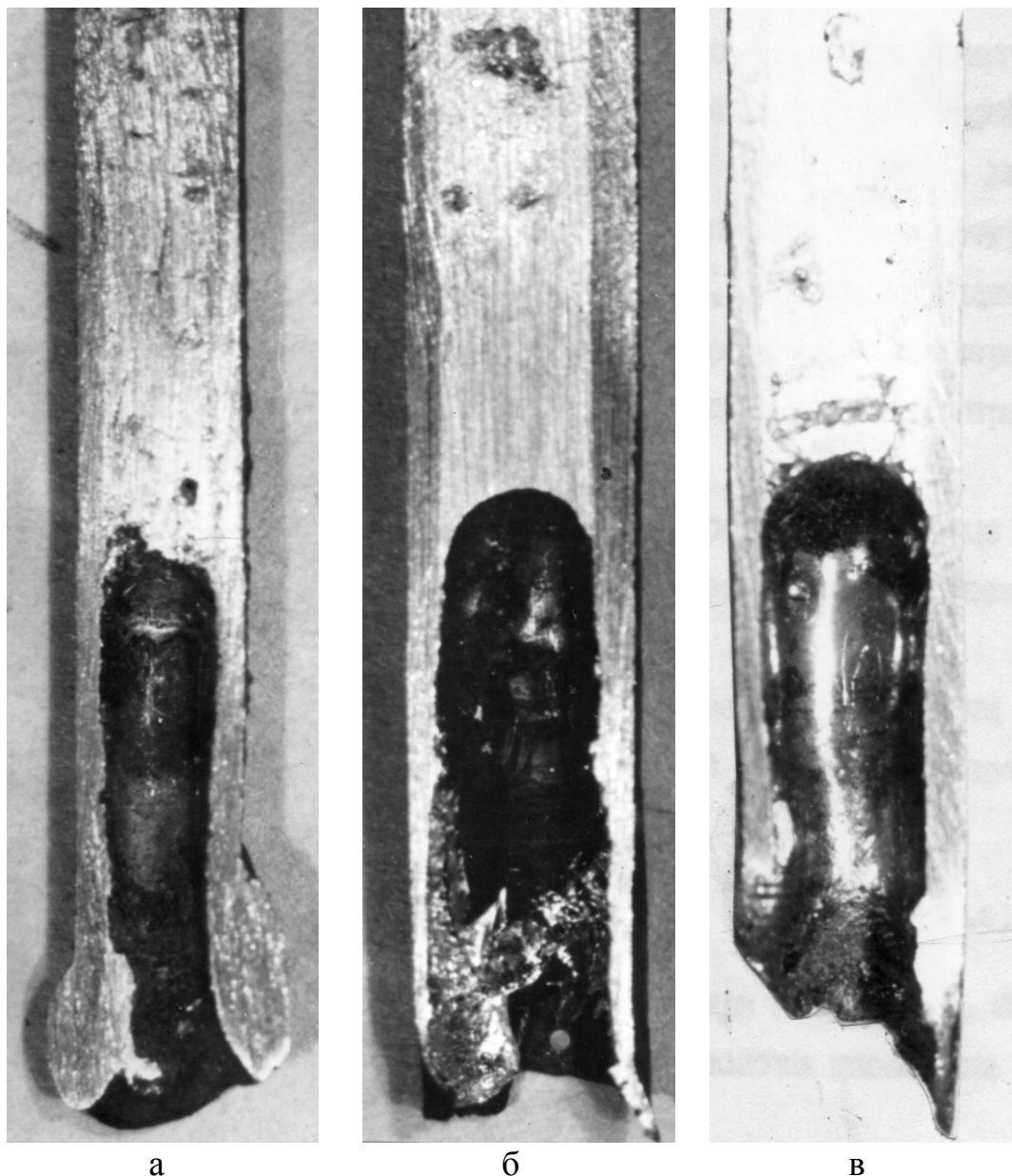


Рис. 12. Последовательное состояние биметаллической проволоки после окунания ее в расплав меди: а – через 1,0 с; б – через 3,0 с; в – через 6,5 с

Образование пузырьков пара начинается на внутренней стенке медной цилиндрической оболочки, при этом впадинки, бугорки и любые другие неровности стенки облегчают процесс парообразования. Режим кипения в значительной степени будет определяться условиями внешней среды. В случае теплообмена при кипении движущим потенциалом для теплового потока является разность между температурой поверхности и температурой насыщения при заданном давлении в жидкости ( $\Delta T = T_{\text{Ме}} - T_{\text{кип}}$ ). Известно, что когда жидкость течет вдоль поверхности, температура которой выше температуры насыщения жидкости, или когда жидкость движется по каналу, температура стенок которого выше температуры насыщения, то в этих случаях может возникнуть кипение при вынужденной конвекции.

Со всей очевидностью также встает вопрос о теплообмене между расплавом и медной оболочкой, который оказывает существенное влияние на процесс кипения кадмия в трубке.

В условиях свободной конвекции коэффициент теплоотдачи от жидкой меди к цилиндрической медной оболочке может быть определен из критериальной зависимости [62, 63]:

$$Nu = 0,52 \cdot Gr^{0,25} \cdot Pr^{0,4},$$

где  $Nu$ ,  $Gr$ ,  $Pr$  – критерии Нуссельта, Грассгофа и Прандтля. Значение характеристической длины  $l$  для проволоки диаметром  $d_{\text{п}}$  принято равным  $l = 10 \cdot d_{\text{п}}$ .

Полученные значения коэффициента теплоотдачи  $\alpha$  от жидкой меди приведены в табл. 12.

Таблица 12

Расчетные значения коэффициента теплоотдачи от расплава  
к медной оболочке

$T_p, ^\circ\text{C}$	$d_{\text{п}}, \text{м}$	$\alpha,$ $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$	$T_p, ^\circ\text{C}$	$d_{\text{п}}, \text{м}$	$\alpha,$ $\text{Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{град})$
1200	0,002	129020	1200	0,010	86280
1100	0,002	123900	1100	0,010	82850
1200	0,004	108490	1200	0,012	82430
1100	0,004	104180	1100	0,012	79160
1200	0,006	98030	1200	0,014	79320
1100	0,006	94140	1100	0,014	76170
1200	0,008	91230	1200	0,016	76710
1100	0,008	87610	1100	0,016	73670

Повышение температуры жидкой меди интенсифицирует процесс теплообмена, в то время как увеличение размера проволоки с 0,002 до 0,016 м несколько снижает его.

Для разработки технологического регламента литья слитков с легированием сплава в литейной форме большое значение приобретают вопросы выбора толщины внешней цилиндрической оболочки  $\delta_{Cu}$ , температуры расплава  $T_p$ , диаметра внутреннего стержня  $d_{Cd}$ . Диаметр внутреннего стержня определяется исходя из химического состава сплава, диаметра слитка и скорости литья. Медная оболочка, с одной стороны, должна препятствовать скорому закипанию кадмия, а с другой – расплавиться до того момента, как проволока подойдет к фронту кристаллизации.

В случае использования биметаллической проволоки намерзший слой будет дополнительным термическим сопротивлением в теплообмене расплава с легирующим компонентом.

Ниже представлены расчетные данные об удельных тепловых потоках от расплава к проволоке через медную оболочку ( $q_1$ ) и без нее ( $q_2$ ) при различных тепловых напорах  $\Delta T$  [55] (толщина медной оболочки в расчетах принята равной 0,5 мм):

$\Delta T, ^\circ C$	$q_1, \text{Вт/м}$	$q_2, \text{Вт/м}$	$q_2/q_1$
1160	274231	364779	1,33
859	203073	270125	1,33
413	97636	129874	1,33

Из приведенных данных видно, что тепловой поток от расплава к кадмиевой проволоке может быть существенно уменьшен благодаря медной внешней оболочке, которая служит термическим сопротивлением в процессе теплообмена. Варьируя толщину медной оболочки, можно регулировать этот процесс. Расчеты показали, что величины термического сопротивления оболочки  $R_1$  и термического сопротивления намерзшего слоя  $R_2$  соизмеримы, причем  $R_1$  возрастает с увеличением толщины оболочки. Увеличение теплопроводности материала оболочки вызывает снижение термического сопротивления ее в системе «расплав – биметаллическая проволока». В результате встает вопрос об оптимальной толщине оболочки, ее материале, скорости ввода проволоки, температуре расплава.

С этой целью проведены опыты по плавлению трубчатых холодильников из меди в расплаве меди и латуни ЛС 59-1, в ходе которых изменялись толщины трубок, температура расплава и скорость ввода. Опыты проводились в печи Таммана, температура регистрировалась с помощью платина–платинородиевой термопары и записывалась потенциометром КСП-4. Результаты опытов свидетельствуют, что

скорость плавления трубчатых холодильников в значительной степени определяется температурой расплава. Толщина стенки и скорость ввода не столь существенно влияют на скорость плавления холодильников (табл. 13).

Таблица 13

Экспериментальные данные по плавлению трубчатых холодильников  
в расплаве

$\delta_{\text{ст}}, \text{мм}$	$V_{\text{ввода}}, \text{мм/с}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{пл}}, \text{г/с}$	$\delta_{\text{ст}}, \text{мм}$	$V_{\text{ввода}}, \text{мм/с}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	$V_{\text{пл}}, \text{г/с}$
Расплав – медь; холодильник – медь							
0,1	52,0	1200	8,6	0,5	69,1	1200	9,2
0,1	56,3	1200	8,8	0,5	75,0	1200	9,6
0,1	63,4	1200	9,1	0,5	76,0	1200	9,8
0,1	32,6	1160	4,6	0,5	39,8	1180	4,8
0,1	34,0	1160	4,6	0,5	40,0	1180	4,9
0,1	36,8	1160	4,8	0,5	42,6	1180	5,3
1,2	58,4	1220	8,5	1,2	71,7	1200	7,8
1,2	61,7	1220	8,6	1,2	42,6	1180	6,7
1,2	61,9	1220	8,6	1,2	46,8	1180	6,9
1,2	64,0	1220	9,2	1,2	48,9	1180	7,2
1,2	69,0	1200	7,3	1,2	42,4	1160	5,2
Расплав – медь; холодильник – ЛС 59-1							
0,5	58,36	1180	4,10	1,2	52,9	1180	3,7
0,5	63,3	1180	4,1	1,2	53,5	1180	3,9
0,5	71,4	1180	4,4	1,2	5,6	1180	3,9
0,5	73,4	1180	4,8	1,2	58,4	1180	4,1

Примечание.  $\delta_{\text{ст}}$  – толщина стенки холодильника;  $V_{\text{ввода}}$  – скорость ввода холодильника в расплав;  $T_p$  – температура расплава;  $V_{\text{пл}}$  – массовая скорость плавления холодильника.

Как указывалось ранее, наблюдение за поведением металлических частиц в расплаве, а также трубчатых холодильников не представляется возможным. Вместе с тем качественная оценка распределения потоков плавящегося вещества даст некоторое представление о механизме взаимодействия холодильника и расплава. В данном случае картина усложняется кипением легирующего компонента, поэтому проведение экспериментов затруднено из-за сложности подбора модельных составов. Тем не менее наблюдение с помощью фотосъемки за плавлением парафиновых стержней в парафине с температурой  $62^\circ\text{C}$  (рис. 13) и  $73^\circ\text{C}$  (рис. 14) позволило сделать вывод о том, что температура среды существенным образом сказывается на формировании потока плавящегося вещества. Меняются геометрические параметры потока, дробление его на

мелкие струи, глубина проникновения в среду и т. д. На основании большого экспериментального материала удалось определить среднюю скорость плавления парафиновых стержней. При температуре среды  $62^{\circ}\text{C}$  она равна  $0,73 \cdot 10^{-2}$  мм/с, а при  $72^{\circ}\text{C}$  –  $2,31 \cdot 10^{-2}$  мм/с. Движение более холодных потоков вниз будет в какой-то мере усиливать конвекцию в среде. Подобные явления, очевидно, будут происходить и при вводе биметаллической проволоки в расплав. В этом случае процесс кипения легирующего компонента будет вносить изменения в картину в целом благодаря формированию газожидкостного потока, дроблению образующихся пузырей. В силу различия свойств моделирующих составов и металлических расплавов существенно разнятся скорости плавления холодильников. Если к тому же учесть высокую степень вынужденной конвекции в лунке жидкого металла, то следует отметить, что теплообмен между холодильником и расплавом несоизмеримо выше, чем в моделирующих средах.

Можно предположить, что поскольку кадмий обладает большой упругостью пара при высоких температурах, то пузырек не успевает возрасти до больших размеров, деформируется, вытягивается вдоль трубки и выходит из ее устья. При этом давление пара в пузырьке должно быть больше металлостатического давления расплава в лунке.

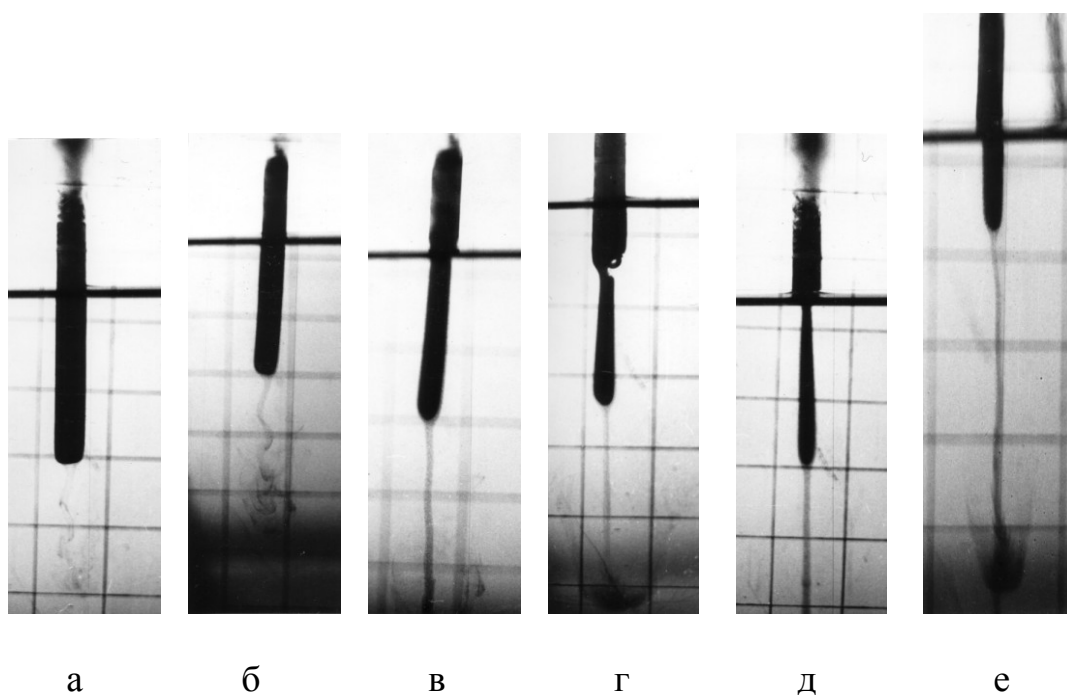


Рис. 13. Плавление парафинового стержня в парафине с температурой  $62^{\circ}\text{C}$ :  
а – через 5 с; б – через 10 с; в – через 15 с; г – через 20 с;  
д – через 30 с; е – через 35 с

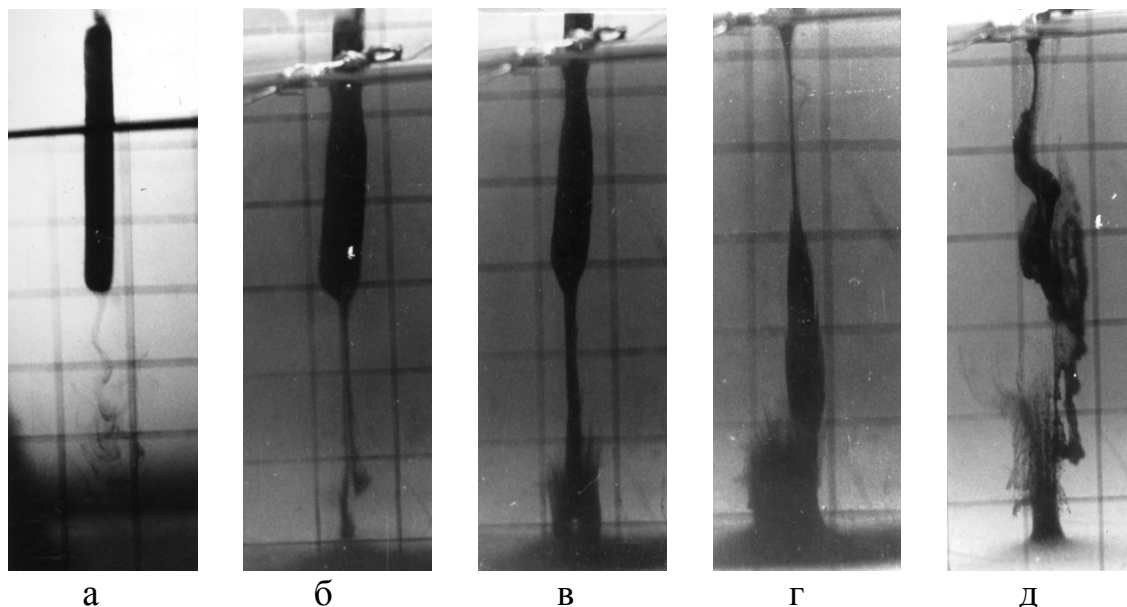


Рис. 14. Плавление парафинового стержня в парафине с температурой 78°C:  
а – через 5 с; б – через 10 с; в – через 15 с; г – через 20 с; д – через 25 с

Вопросы всплывания газа в расплаве достаточно хорошо изучены при рафинировании стали инертными газами. Авторы работы [49] считают, что при пузырьковом режиме истечения аргона в металл размер образующихся пузырьков в момент схода с пористой пробки находится в зависимости от размера выходного канала и может быть определен по следующей формуле [49]:

$$d = D \left[ 1,82 - 200 \left( \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{п}}} \right)^{0,96} \left( \frac{\sigma}{D^2 \rho_{\text{ж}} g} \right)^{0,36} \right],$$

где  $\rho_{\text{п}}$ ,  $\rho_{\text{ж}}$  – плотность пара и жидкого металла соответственно;  $D$  – диаметр поры;  $\sigma$  – поверхностное натяжение металла;  $g$  – ускорение свободного падения.

Скорость всплывания пузырька можно определить из выражения [49]:

$$V_{\text{п}} = \sqrt{\frac{\pi d (\rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{п}}) g}{6 \psi \rho_{\text{ж}}}},$$

где  $\psi=0,25$ .

Расчетные величины диаметра образующегося пузырька кадмия и скорость его подъема в жидкой меди представлены в табл. 14.

Таблица 14

Расчетные величины размера пузырька и скорости его подъема  
при  $d_{\text{п}}/D=1,8$

$D$ , мм	$d_{\text{п}}$ , мм	$V_{\text{п}}/d_{\text{п}}$
0,5	0,89	1,21/1,00
1,0	1,80	20,1/2,0
1,4	2,52	24,82/3,0
2,0	3,61	28,43/4,0
4,0	7,25	31,78/5,0
6,0	10,9	44,95/10,0

Видно, что размер пузырька будет определяться размером устья трубки, из которого он выходит, при этом отношение размера пузырька ( $d_{\text{п}}$ ) к диаметру трубки ( $D$ ) – величина постоянная. Для того чтобы пузырек не всплыл на поверхность расплава, необходимо трубку с кадмием опустить на глубину, определяемую выражением

$$H \geq \frac{P_{\text{тр}} - P_{\text{ат}}}{\rho_{\text{ж}}},$$

где  $P_{\text{тр}}$  – давление пара в трубке;  $P_{\text{ат}}$  – атмосферное давление.

Зная зависимость давления пара кадмия от температуры, определили, что величина заглубления биметаллической проволоки ( $H$ ) при температуре кадмия 780...800°C составляет 320...360 мм.

Представляется, что существуют два циркуляционных потока в литейной лунке. Первый – центральный поток, создаваемый кинетической энергией струи. Он наиболее глубоко проникает в лунку расплава и несет в себе более нагретый металл, постепенно теряя скорость из-за трения с расплавом, изменяет направление и образует восходящий поток. Второй – периферийный поток – создается движением корки слитка и циркуляционным потоком. Граница его распространения заканчивается в том месте, где линии потоков сливаются.

Пузырек кадмия выходит из трубки, если давление пара кадмия превышает металлостатическое давление расплава и силы поверхностного натяжения. Под действием нисходящего потока пузырек кадмия проходит какой-то путь, а далее вовлекается в объем металла конвективными потоками, при этом он может увеличиваться в размере, если соединяются

несколько пузырьков, или дробиться, но благодаря диффузии в меди он будет постоянно уменьшаться в размере, легируя расплав.

Наблюдениями установлено наличие «вмятин» от пузырьков кадмия на границе раздела шлак-расплав в затвердевшем шлаке, диаметр которых составлял в среднем 0,5 мм. Простой расчет показывает, что масса пузырька пара кадмия при его диаметре 0,37 см составляет  $2,84 \cdot 10^{-4}$  г, а масса пузырька пара кадмия диаметром 0,5 мм –  $7,12 \cdot 10^{-7}$  г. В результате движения в меди со скоростью 28,43 см/с он теряет  $2,83 \cdot 10^{-4}$  г кадмия. Очевидно, что степень усвоения кадмия медью составляет 99,8%. О высокой степени усвоения кадмия говорят результаты анализов лабораторных и промышленных опытов.

Если газ растворяется в жидкости, то объем пузырька во время подъема уменьшается. Для растворения более выгодны пузырьки малого диаметра, так как при одинаковом общем объеме газа они имеют большую поверхность соприкосновения. На ход процесса растворения кадмия в меди существенное влияние оказывают температура расплава, продолжительность соприкосновения пузырька с расплавом, величина движущей силы, а также толщина диффузионного слоя в газовой и жидкой фазах.

В случае перемешивания с помощью кинетической энергии струи при массопередаче из газовой фазы в жидкую медь достигаются:

- увеличение общей поверхности соприкосновения между обеими фазами, вызванное дроблением пузырьков газа под влиянием конвективных потоков, возникающих в результате движения расплава в лунке;
- увеличение времени контакта фаз, связанное с тем, что в результате дробления пузырьков кадмия скорость их всплытия уменьшается;
- уменьшение толщины диффузионного слоя, через который должны проникать молекулы в процессе молекулярной диффузии;
- равномерное распределение молекул, продиффундировавших через диффузионный слой во всем объеме жидкой лунки.

Авторы работы [50] предполагают, что при развитой турбулентности массопередача между жидкой и газовой фазами происходит исключительно вследствие турбулентной диффузии, т. е. массопередачей через гипотетический диффузионный слой на границе раздела фаз газ – жидкость можно пренебречь.



## **2. 5. Зональная и дендритная ликвация в слитках кадмиевой бронзы**

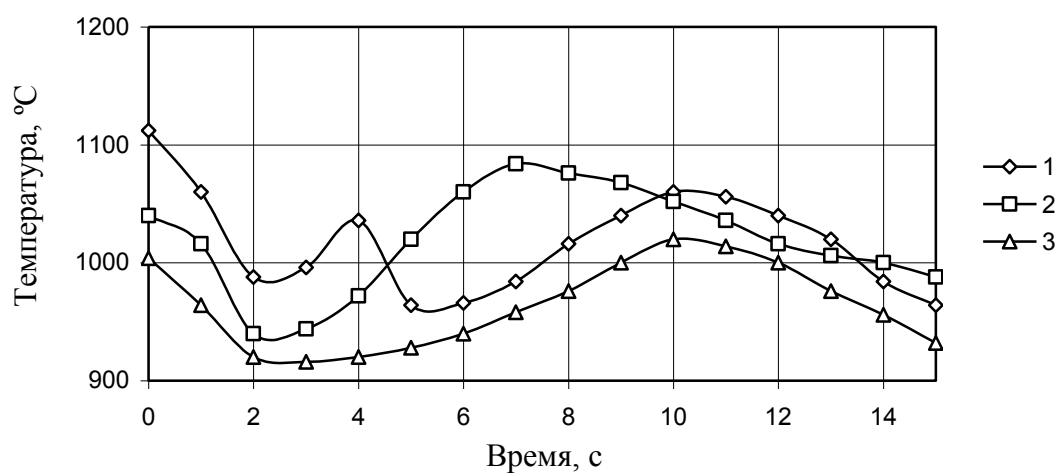
Для изучения зональной ликвации и структуры в слитках из БрКд1, отлитых наполнительным способом, проведена серия опытов. Выплавка сплава производилась в печи ИЛК-1,5 по технологии, принятой на заводе. Кадмий вводили в ванну печи с последними листами меди и после 5-минутной выдержки начинали разливку. Разливку сплава производили в специально изготовленную медную водоохлаждаемую изложницу с внутренним размером 100x100 мм и высотой 1500 мм. Предполагалось полученные слитки прокатывать без предварительного прессования. Температура сплава при разливке первых четырех слитков составляла 1160°C. В дальнейшем температуру сплава снижали присадкой в струю микрохолодильников (медной обечки с размером частиц 0,5...1,0 мм) до температур 1120, 1100 и 1080°C.

При отливке последних двух слитков сняты температурные кривые охлаждения с помощью хромель – алюмелевых термопар, установленных на половине высоты слитка по сечению слитка. Регистрация и запись температуры слитка во времени производилась потенциометром КСП-4 (рис. 15).

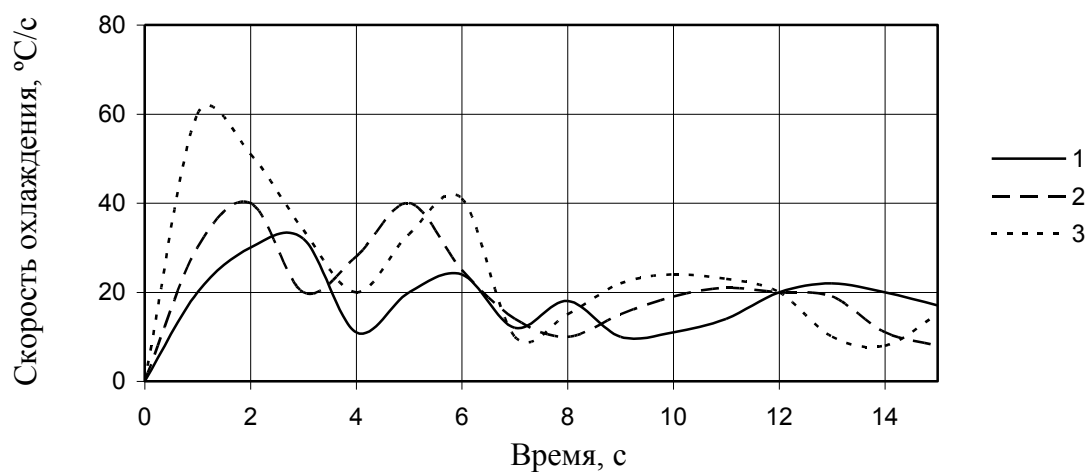
На основании кривых охлаждения слитков определены скорости охлаждения слитка по поперечному сечению (рис. 16). Максимальная скорость охлаждения наблюдается в поверхностном слое слитка (60°C/с) и обусловлена соприкосновением сплава с медной водоохлаждаемой стенкой изложницы. Последующее снижение скорости охлаждения связано с образованием газового зазора. По всему сечению слитка зафиксированы пульсации скоростей охлаждения, а к 6...8 с – их выравнивание. Пульсирующий характер этих величин, по всей видимости, можно объяснить изменением газового зазора по периметру слитка, а также конвективными потоками в слитке, обусловленными разницей температур.

Из опыта можно предположить, что более высокая температура сплава при заливке обеспечит больший нагрев изложницы, а значит, меньшие скорости охлаждения.

На рис. 17–19 представлены макро- и микроструктуры опытных и контрольных слитков. Видно, что опытные слитки имеют мелкокристаллическую структуру, зона столбчатых кристаллов отсутствует. Образовавшиеся зерна имеют форму, близкую к полиэдрической, с характерным внутренним дендритным строением. Очевидно, смещение затвердевания в область низких температур и достаточно высокие скорости охлаждения создают такие условия, когда кристаллизация носит объемный характер. Зарождение кристаллов происходит во всем объеме сплава, дендриты имеют развитые оси первого и высших порядков, образуя часто практически равноосный пространственный скелет. Условия такой кристаллизации рассмотрены выше в разделе суспензионной разливки сплавов.



а



б

Рис. 15. Кривые температуры (а) и скорости (б) охлаждения слитков из кадмиевой бронзы, отлитых в изложницу: 1 – в центре; 2 – на половине поперечного размера; 3 – на поверхности

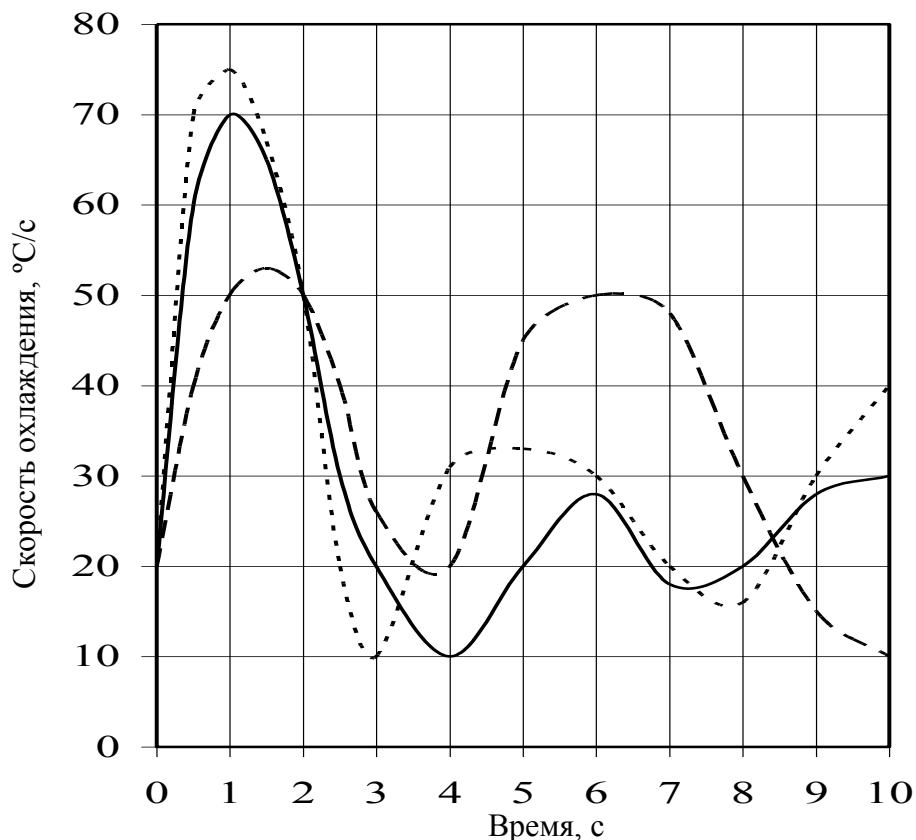
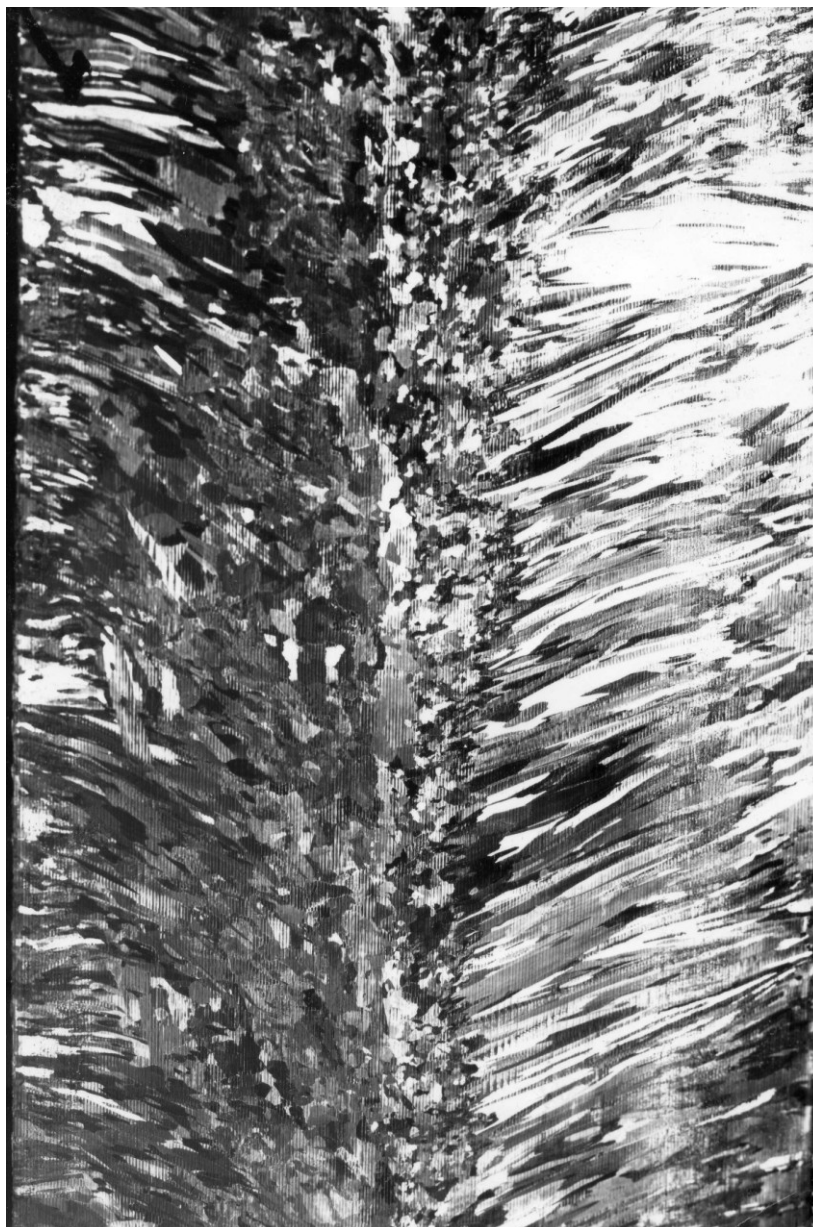


Рис. 16. Скорости охлаждения опытных слитков диаметром 250 мм из БрКд1, отлитых полунепрерывным способом: --- — в центре; — — на половине поперечного размера; ..... — на поверхности

Микроструктура и опытных, и контрольных слитков неоднородна: наряду с участками с небольшими выделениями фаз, обогащенных кадмием, встречаются участки, где кадмий выделяется в виде эвтектики в достаточном количестве. Этим моментом можно объяснить тот факт, что, несмотря на мелкокристаллическую структуру слитков, прокатать удалось лишь половину.

Прессование заготовки позволяет распределить кадмий равномерно по сечению слитка и добиться полной гомогенности по составу сплава (рис. 20).

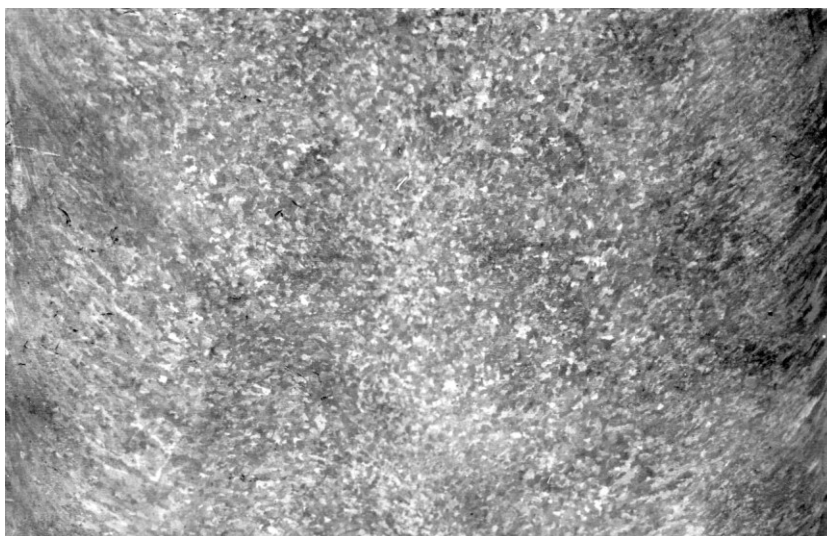


а

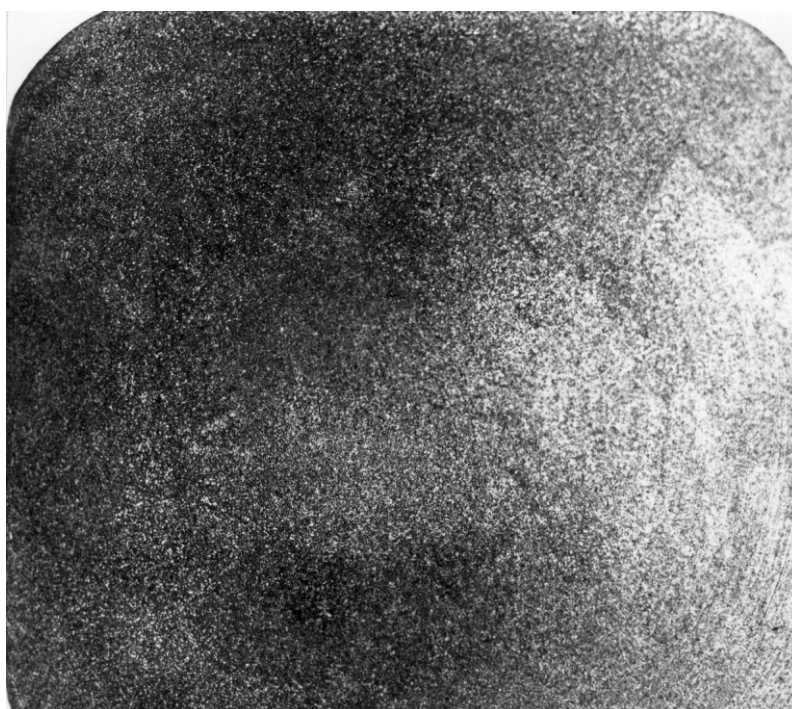


б

Рис. 17. Макроструктура слитка БрКд1, отлитого в изложницу по обычной технологии:  
а – продольное сечение; б – поперечное сечение

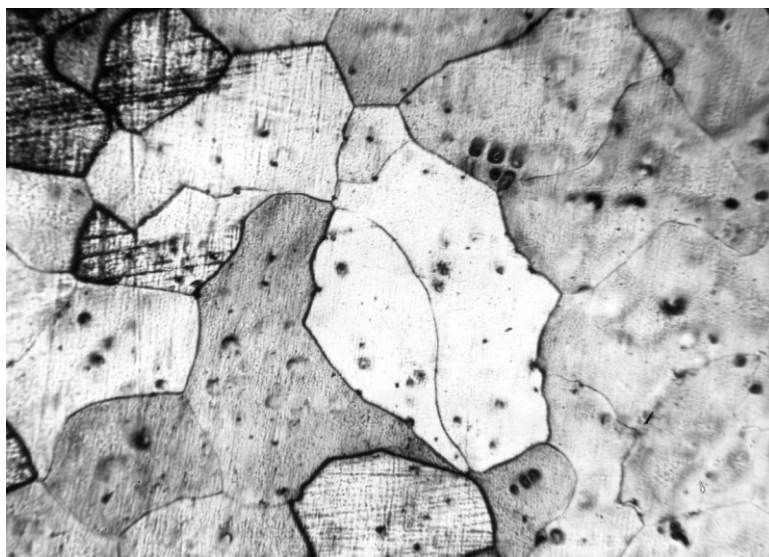


а

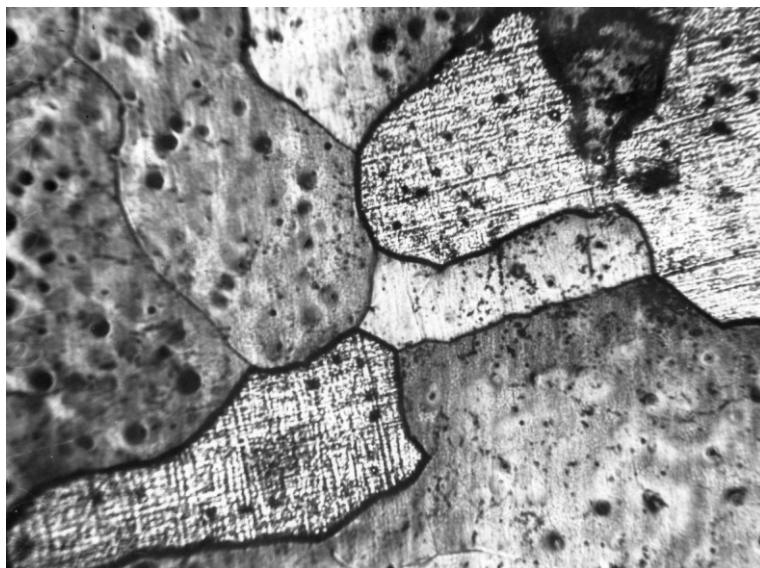


б

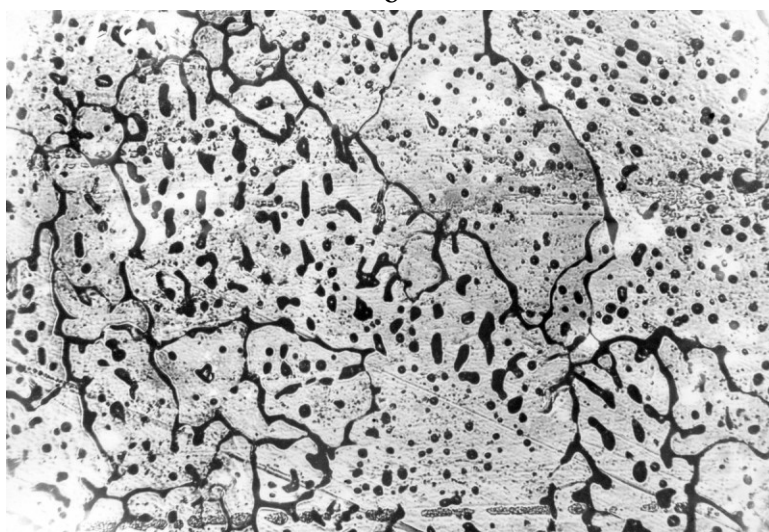
Рис. 18. Макроструктура слитка БрКд1, отлитого в изложницу по опытной технологии (4% микрохолодильников): а – продольное сечение; б – поперечное сечение



а

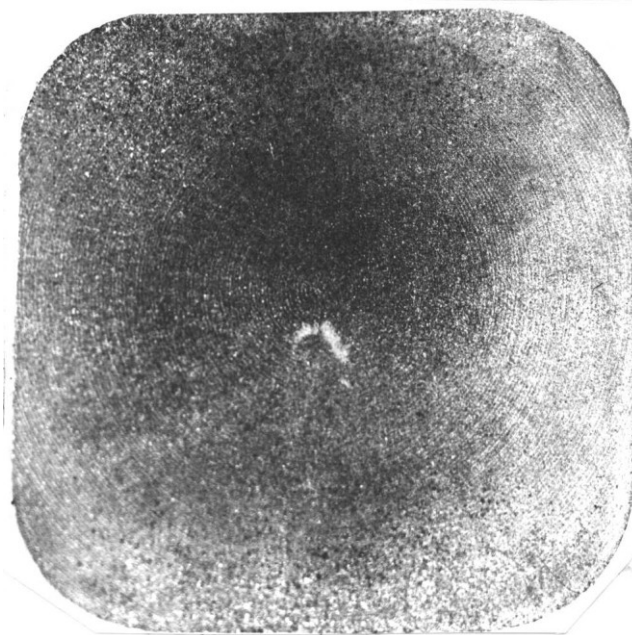


б



в

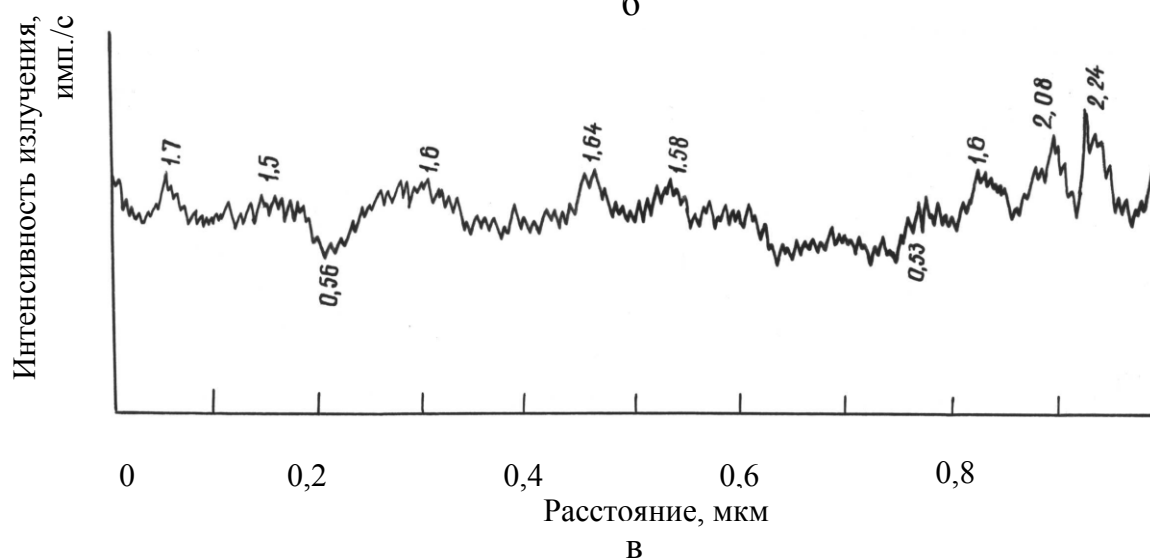
Рис. 19. Микроструктура опытных слитков БрКд1 (x200): а – поверхность; б – половина радиуса; в – центр слитка



а



б



в

Рис. 20. Макроструктура,  $\times 0,8$  (а), микроструктура,  $\times 25000$  (б)  
прессованной заготовки из БрКд1 и распределение кадмия по зерну (в)

Ранее было отмечено, что кадмиевая бронза относится к сплавам, склонным к образованию обратной ликвации. Этот дефект отрицательно

сказывается на процессе пластической обработки. В связи с этим представляет интерес исследование этого вопроса и определение реальных путей к снижению неоднородности слитка по химическому составу. Известно, что движение расплава в жидком ядре слитка определяет интенсивность процесса конвективной диффузии и тем самым влияет на развитие химической неоднородности в слитке.

Вопросы ликвации на протяжении многих лет являются предметом пристального внимания исследователей.

Начало теоретических исследований по термогравитационной конвекции в жидком ядре связано с монографией Г. А. Остроумова. Он полагает, что ликвация в слитках образуется благодаря гравитационному перемещению кристаллов вдоль границы затвердевания. М. Флемингс, рассматривая вопросы макроликвации, также считает, что основной причиной макроликвации в отливках и слитках является перемещение жидкой и твердой фаз в двухфазной твердожидкой зоне [70].

Равномерность распределения кадмия по сечению слитка определялась методом атомно-абсорбционного анализа с помощью спектрофотометра «Перкин-Эльмер». Точность анализа составляла 5%.

Для проведения спектрального анализа также вырезаны образцы из слитков (рис. 21). Использовались оптический квантометр ОФС-10,

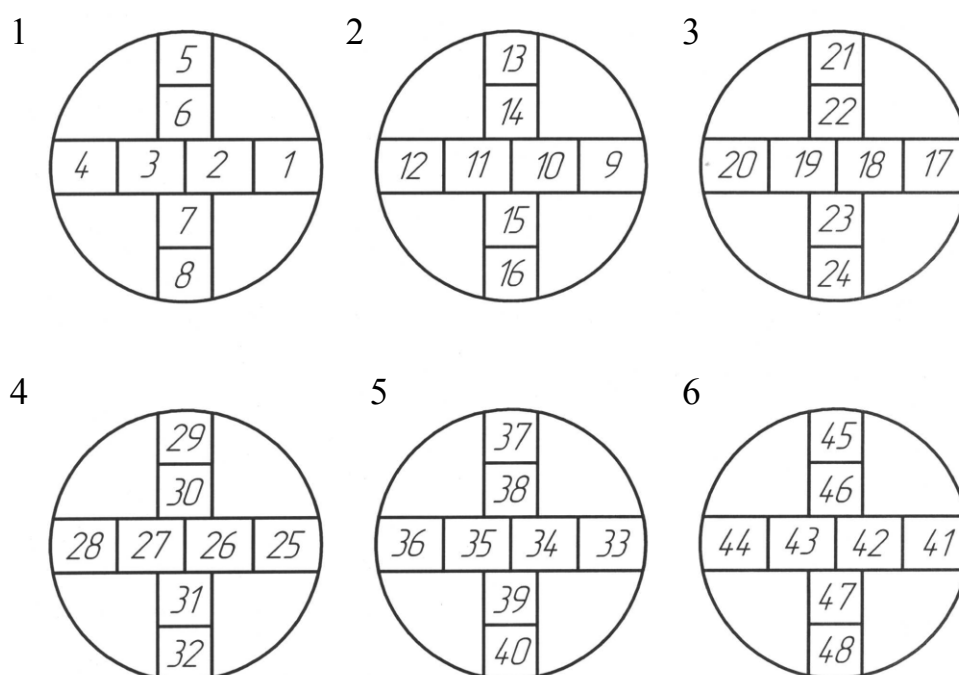


Рис. 21. Схема отбора образцов для спектрального анализа: 1–5 – номера опытных слитков; 6 – слиток, отлитый в изложницу по обычной технологии



генератор ГЗУ-1, электроды из спектрально-чистого графита диаметром 6 мм, муфельная печь, обеспечивающая нагрев и отжиг массивных образцов при температуре 800°C, рентгеновская установка СРМ-18. От каждого образца получали не менее трех отсчетов. Время отжига составляло 10 с, время экспозиции – 15 с. Метод спектрального анализа позволил при относительном стандартном отклонении от единичного измерения (не более 0,04%) определить концентрацию кадмия в сплаве в пределах 0,47...1,9%, рентгеноспектральный анализ расширяет этот диапазон до 50%.

В табл. 15 представлены результаты анализов слитков.

Из приведенных данных видно, что в опытных слитках обратной ликвации не обнаружено. Более того, в опытных слитках наблюдается «омеднение» поверхностного слоя, в контрольных слитках – наоборот, ярко выраженная ликвация кадмия.

Таблица 15

Результаты определения содержания кадмия, %, в слитках диаметром 200 мм, отлитых полунепрерывным способом

Условия легирования	Центр слитка	1/2 радиуса слитка	Поверхность слитка
Введение кадмия в кристаллизатор в виде проволоки из кадмия	0,5	0,76	0,80
	0,7	0,7	1,00
	0,6	0,6	0,90
	1,0	0,9	1,10
	0,7	0,7	1,00
Введение биметаллической проволоки (суспензионное легирование)	0,96	1,15	1,06
	1,10	1,11	0,95
	0,92	1,04	0,97
	1,06	1,09	1,00
	1,13	1,14	1,06
Наполнительное литье	1,20	1,18	1,05
	0,86	0,96	1,04
	0,94	0,96	1,20

Большинство исследователей [71-73] считают наиболее важной и универсальной причиной ликвации движение жидкости через твердо-жидкую зону вследствие теплового сжатия, усадки при затвердевании и разности плотностей междендритной жидкости. Полагают, что расстояние между дендритными ветвями обычно составляет 10...100 мкм, т. е. каналы, по которым может протекать жидкость, обогащенная примесью, крайне

узкие. Течение жидкости через эти мелкие отверстия подчиняется тем же законам, что и течение через мелкие поры.

Ниже приводятся результаты химического анализа слитков, отлитых полунепрерывным способом ( $D_{\text{сл}}=163$  мм) с легированием биметаллической проволокой (номер образца показан на рис. 21):

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Содержание кадмия, %	0,95	1,08	1,04	1,04	1,10	1,0	1,0	0,98	1,10	1,12

Далее приведены результаты спектрального анализа слитков, отлитых полунепрерывным способом с суспензионным легированием меди ( $D_{\text{сл}}=300$  мм):

Номер образца	Содержание кадмия, %	Номер образца	Содержание кадмия, %	Номер образца	Содержание кадмия, %
1	0,85	17	0,96	33	0,98
2	0,91	18	0,98	34	1,05
3	0,95	19	1,06	35	1,03
4	0,91	20	0,84	36	0,95
5	0,90	21	0,94	37	0,94
6	0,99	22	1,06	38	1,00
7	0,99	23	1,00	39	1,5
8	0,91	24	0,94	40	0,98
9	0,92	25	0,98	41	1,24
10	1,06	26	1,04	42	1,16
11	1,15	27	1,00	43	1,09
12	0,98	28	0,95	44	1,16
13	1,00	29	0,95	45	1,20
14	1,08	30	1,01	46	1,06
15	1,3	31	1,06	47	1,18
16	0,92	32	0,93	48	1,20

Пониженное содержание кадмия в поверхностном слое слитка и достаточно равномерное его содержание по сечению слитка можно объяснить рядом причин. Прежде всего, снижением температуры сплава в лунке при введении в нее биметаллической проволоки, что в какой-то мере понижает вязкость сплава и препятствует протеканию разделительной диффузии. Пузырьки пара кадмия, тепловой и гидродинамический эффект от введения холодильника способствуют дополнительному

перемешиванию металла в лунке, а значит, усреднению химического состава во всем объеме лунки. Существенным является и изменение характера кристаллизации. Объемный характер кристаллизации и снижение величины зерна также будут способствовать подавлению ликвационных процессов. Образование обедненного кадмием поверхностного слоя в слитке можно объяснить тем, что в силу высокой теплопроводности меди и водоохлаждаемой медной стенки этот слой формируется очень быстро из меди, которая поступает в кристаллизатор. Замечено, что толщина его колеблется в пределах 0,2...0,5 мм, иногда достигает 1 мм.

Отбор проб из лунки жидкого металла методом всасывания сплава в кварцевую трубку (рис. 22) также позволил сделать вывод о равномерности распределения кадмия в жидком ядре слитка. Образцы охлаждались на воздухе, выполнялся химический анализ, а также готовились шлифы и выполнялись металлографические исследования (рис. 23). Результаты исследования говорят о том, что большая вынужденная конвекция, обусловленная энергией струи, позволяет кадмию быстро распределяться во всем объеме.

Следует отметить также, что суспензионное легирование позволяет провести позднее экономное легирование на нижнем пределе содержания кадмия в сплаве. В среднем отклонение кадмия в сплаве от содержания его по ТУ в поверхностной зоне опытных слитков составляет 2,2%, в центре – 3,4%, контрольных слитках – соответственно 12, 23 и 10,04%.

По-видимому, суспензионное легирование меди кадмием создает в металле множество микроскопически неоднородных по содержанию кадмия зон. Эти искусственно созданные в расплаве микронеоднородные зоны с концентрацией кадмия, значительно превышающей среднее содержание его в расплаве, термодинамически нестабильны, но вызывают появление в расплаве множества микродиффузионных потоков, действующих в промежутке времени, достаточном для распределения кадмия по всему объему расплава в лунке.

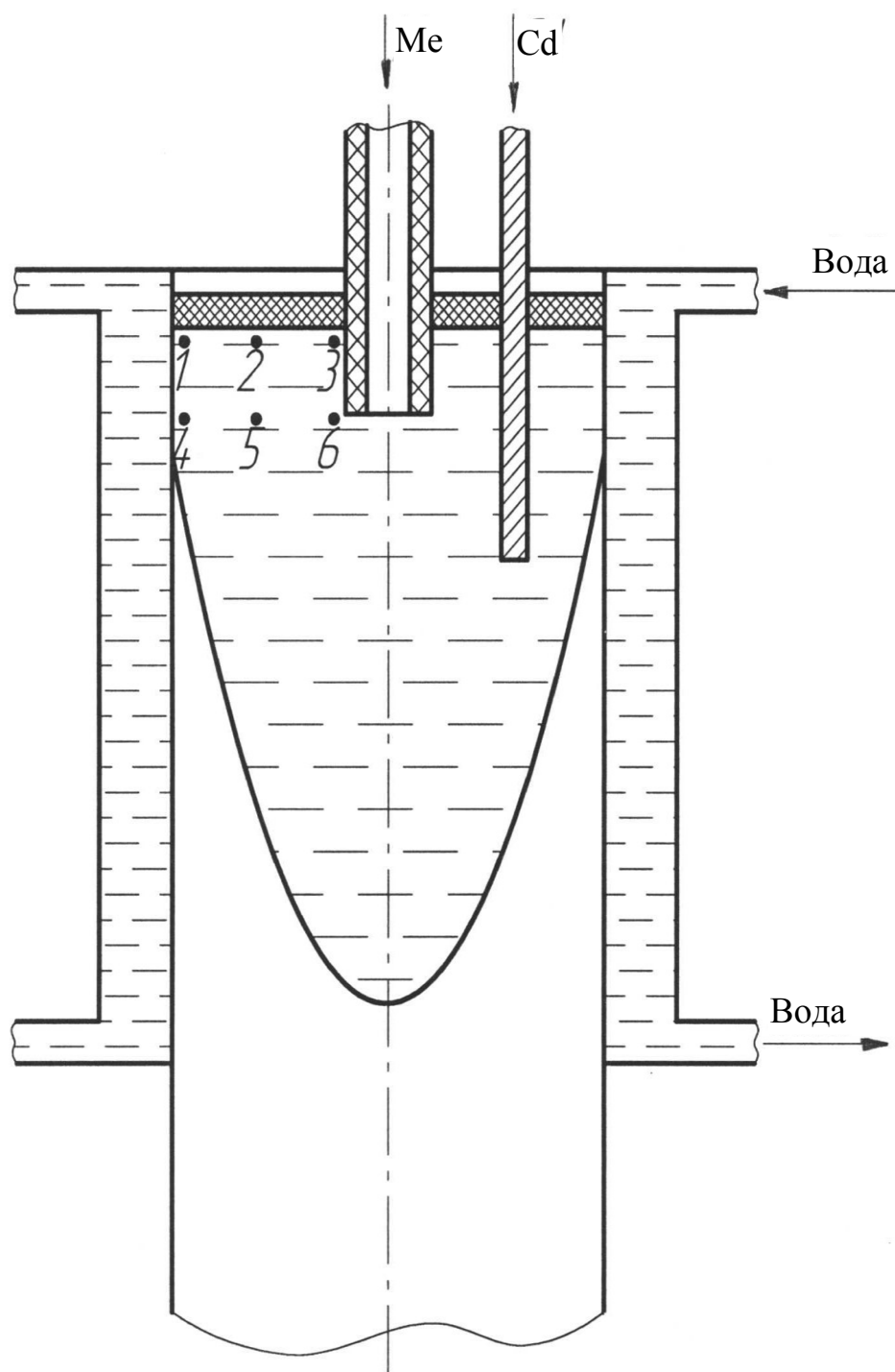
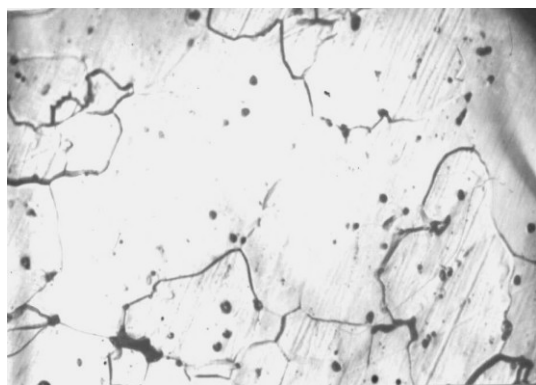
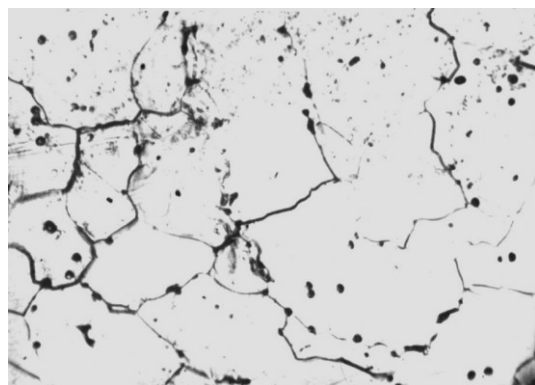


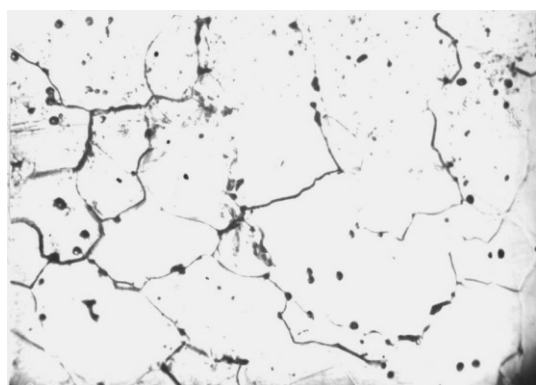
Рис. 22. Схема отбора проб для химического анализа при  $H=0$  (1, 2, 3) и  $H=20$  мм (4, 5, 6). Содержание кадмия, %: 1, 4 – 0,92; 2, 5 – 0,96; 3, 6 – 0,94



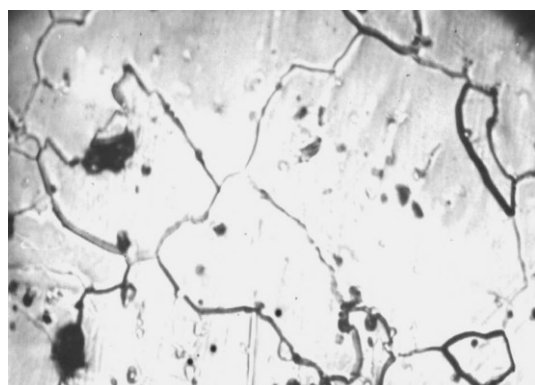
1



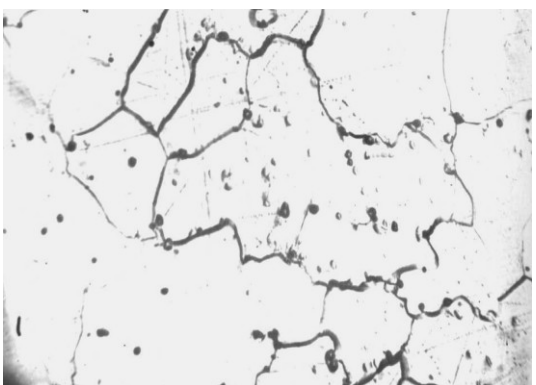
4



2



5



3



6

Рис. 23. Микроструктура образцов из кадмиевой бронзы, отобранных в различных точках (нумерация точек на рис.22)

Для изучения микроскопического состояния сплава в области химической неоднородности использовали одновременно микрорентгеноспектральный анализ с помощью микроанализатора «Камебакс» и электронную микроскопию тонких фольг. Микрорентгенограмма характеризует неравномерное распределение кадмия в сплаве Cu-1% Cd с развитым дендритным строением и равноосной формой первичных кристаллов. Видно, что междоусные пространства в процессе затвердевания обогащены кадмием. Наблюдения

показали, что при обычных условиях разливки неоднородность возрастает по мере приближения к поверхности слитка. При разливке сплава с применением суспензионного легирования распределение кадмия более равномерное по сечению слитка (рис. 24, 25).

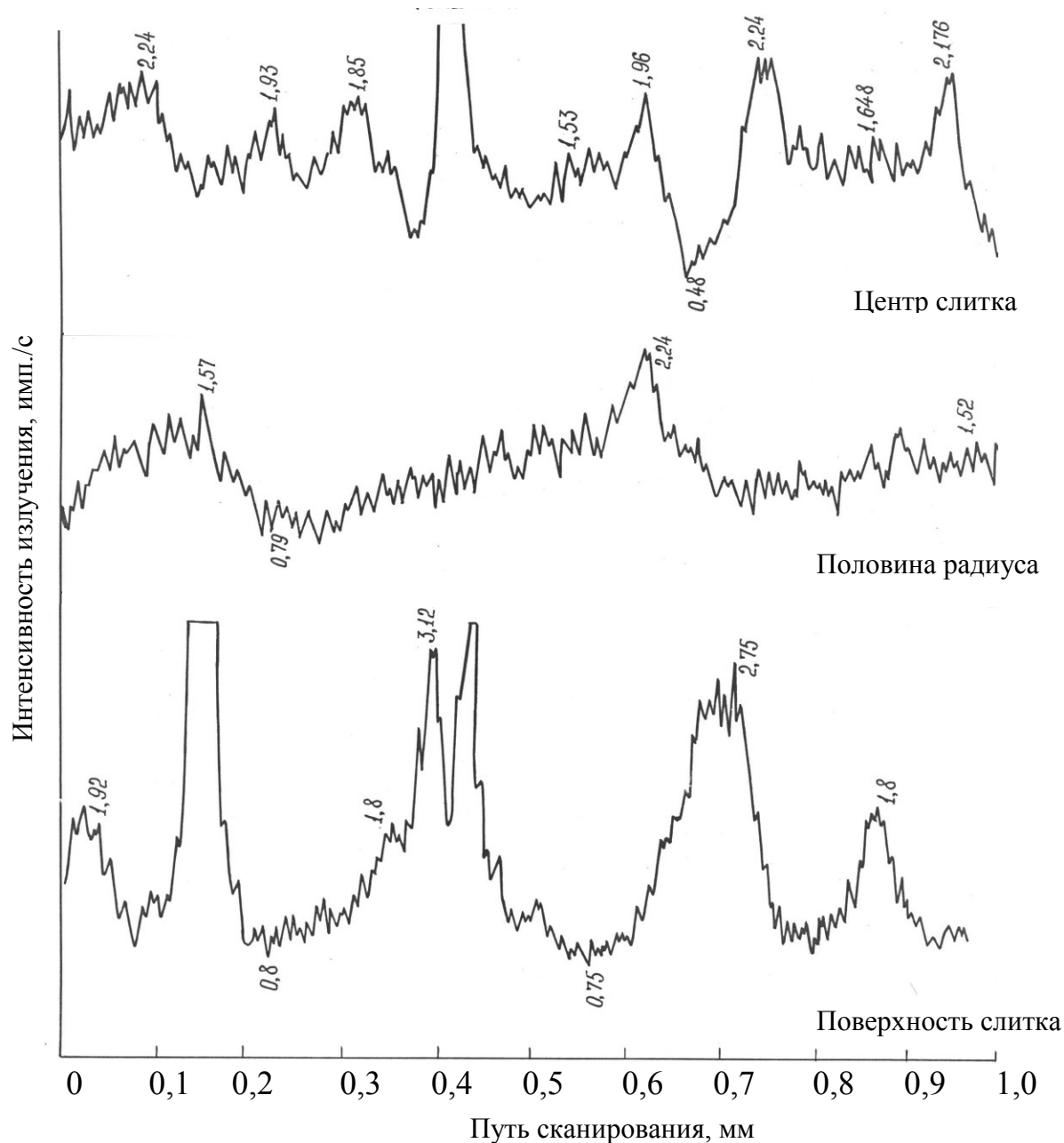


Рис. 24. Распределение кадмия по кристаллическому зерну. Слиток отлит по традиционной технологии

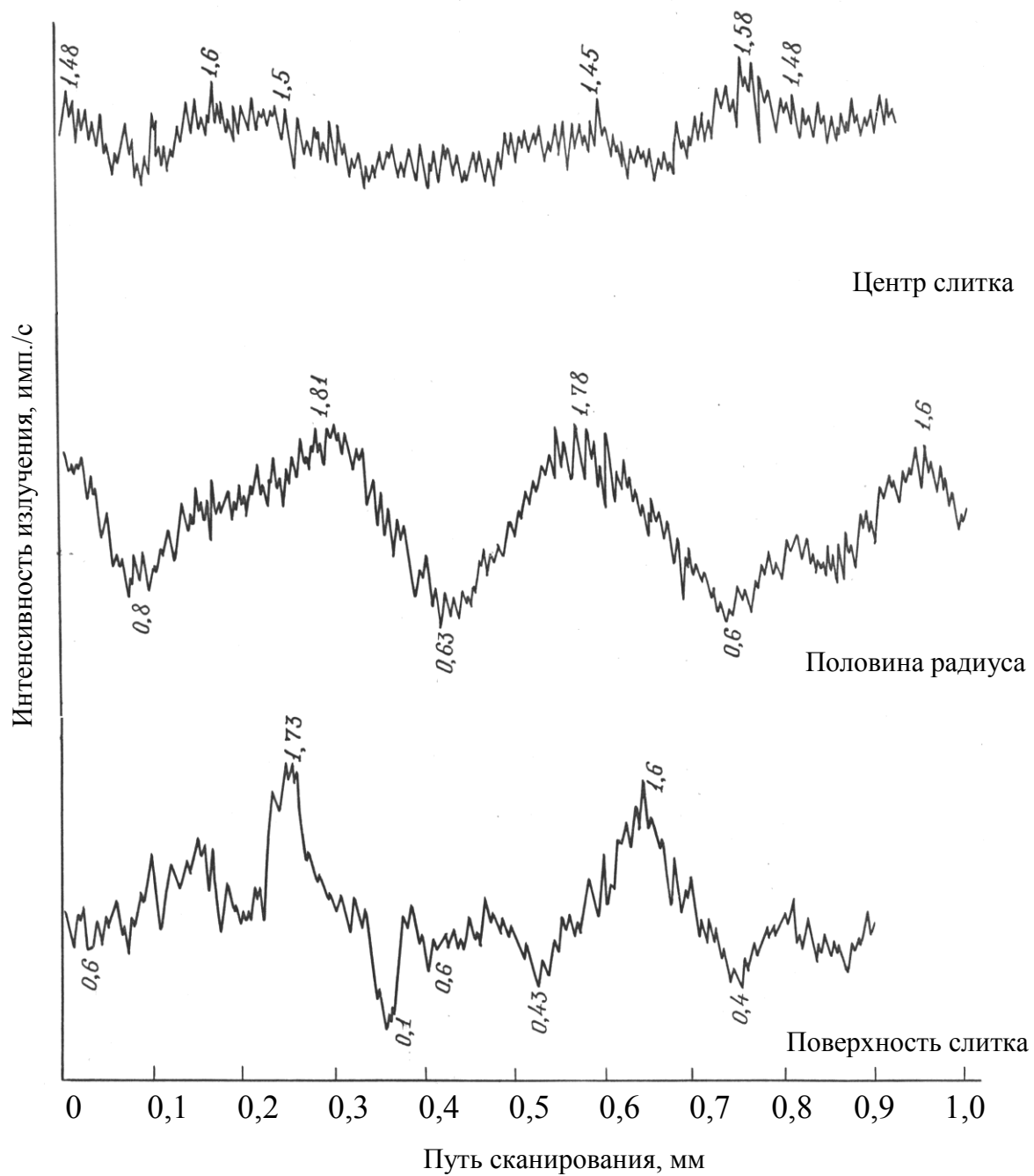


Рис. 25. Распределение кадмия по кристаллическому зерну. Слиток отлит по опытной технологии

Изменение концентрации примеси в слое концентрационного уплотнения можно определить по следующему уравнению [74]:

$$c_{\text{ж}} = c_{\text{ж}}^0 \cdot \left[ \frac{1 - K_0}{K_0} \cdot e^{-\frac{V}{D_{\text{ж}}} \cdot x} + 1 \right],$$

где  $D_{\text{ж}}$  – коэффициент диффузии примеси расплава;  $V$  – скорость роста кристаллов;  $K_0$  – коэффициент распределения на межфазной границе, равный равновесному значению;  $x$  – расстояние от поверхности кристалла.

Из приведенной зависимости видно, что увеличение скорости кристаллизации способствует снижению концентрации примесей в междоузльных пространствах. Изложенные представления объясняют факт более равномерного распределения кадмия внутри дендрита. Микроскопическая химическая неоднородность, возникающая внутри дендритов, определяет и состав пограничных зон между кристаллитами.

На рис. 26 приведена растровая картина расположения кадмия в матрице, снятая в характеристическом излучении кадмия. Видно, что кадмий распределен по границам зерен в виде фазы, обогащенной кадмием (содержание кадмия 66,7%), – светлой фазы.

При анализе состава межкристаллитных зон полагали, что межфазная поверхность растущего кристалла является плоской.

Можно предположить, что по мере роста зерен навстречу друг другу примесь (легирующий компонент) скапливается на соответствующих межфазных поверхностях, образуя стационарное концентрационное уплотнение. Внутри кристаллита устанавливается концентрация примеси  $C^0$ . Когда промежуток между кристаллитами становится равным примерно двум характеристическим расстояниям  $\delta$  [75], то

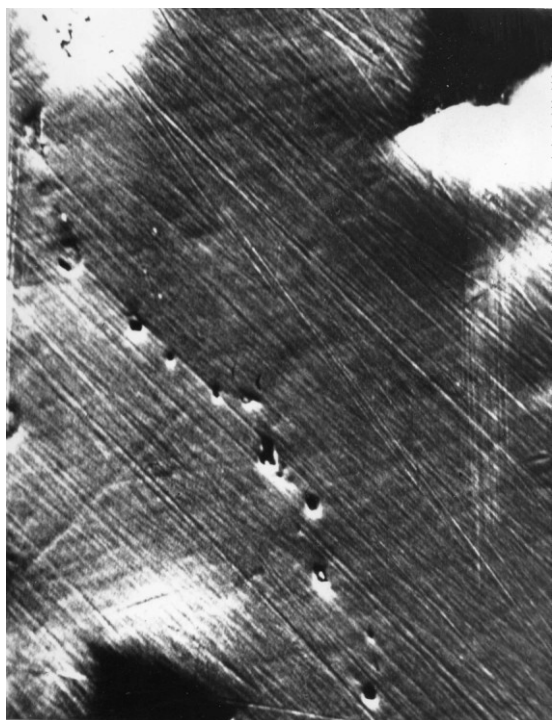
$$2\delta = \frac{2D_{\text{ж}}}{V}.$$

Таким образом, на границе между кристаллитами образуется исключительно высокая концентрация примеси, в частности кадмия (рис. 27). На рис. 28 показано конечное распределение кадмия на границе двух кристаллитов в соответствии с изложенными выше представлениями.

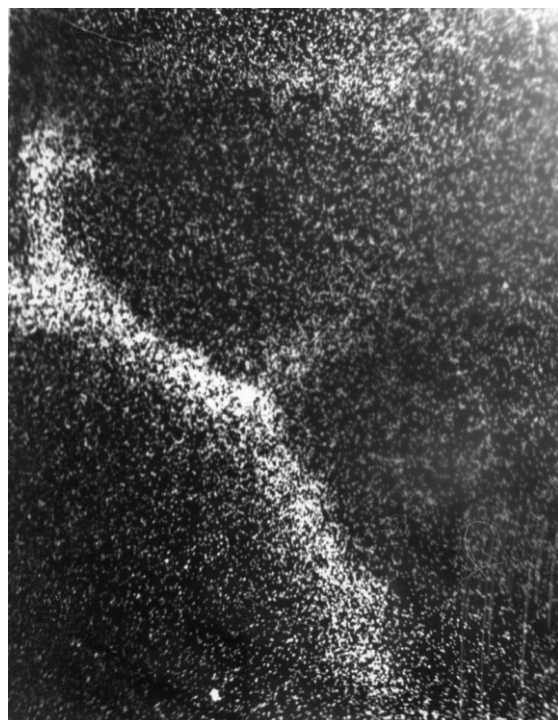
Просвечивание тонких фольг в электронном микроскопе выявило общие тенденции в изменении характера распределения дислокаций по сечению слитка, формирования границ зерен.

Литая кадмиевая бронза характеризуется ячеистой дислокационной структурой, границы ячеек образованы сплетением дислокаций, внутри ячеек находятся отдельные прямые дислокации (рис. 29).

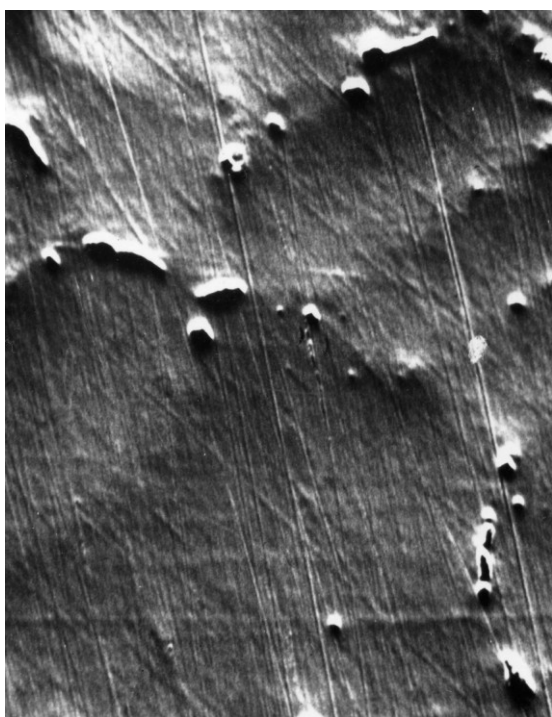




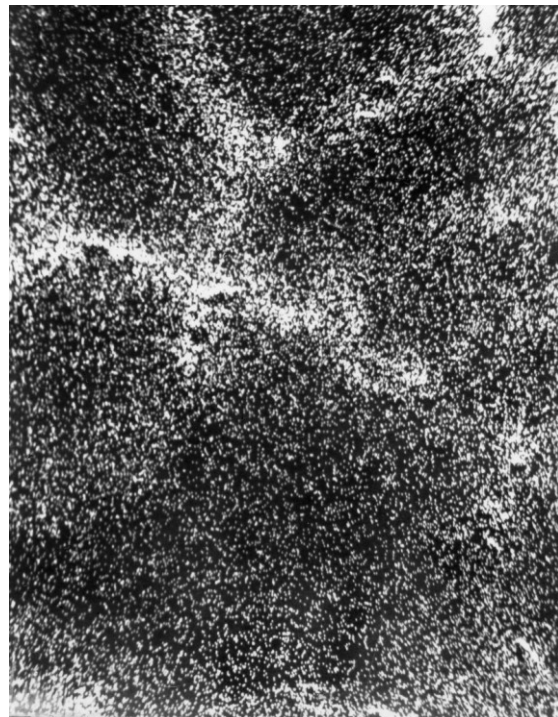
а



в



б



г

Рис. 26. Распределение кадмия в кадмиевой бронзе (опытная технология),  $\times 400$ :  
а, б – во вторичных электронах; в, г – в характеристических лучах кадмия; а, в –  
область поверхности; б, г – область центра слитка

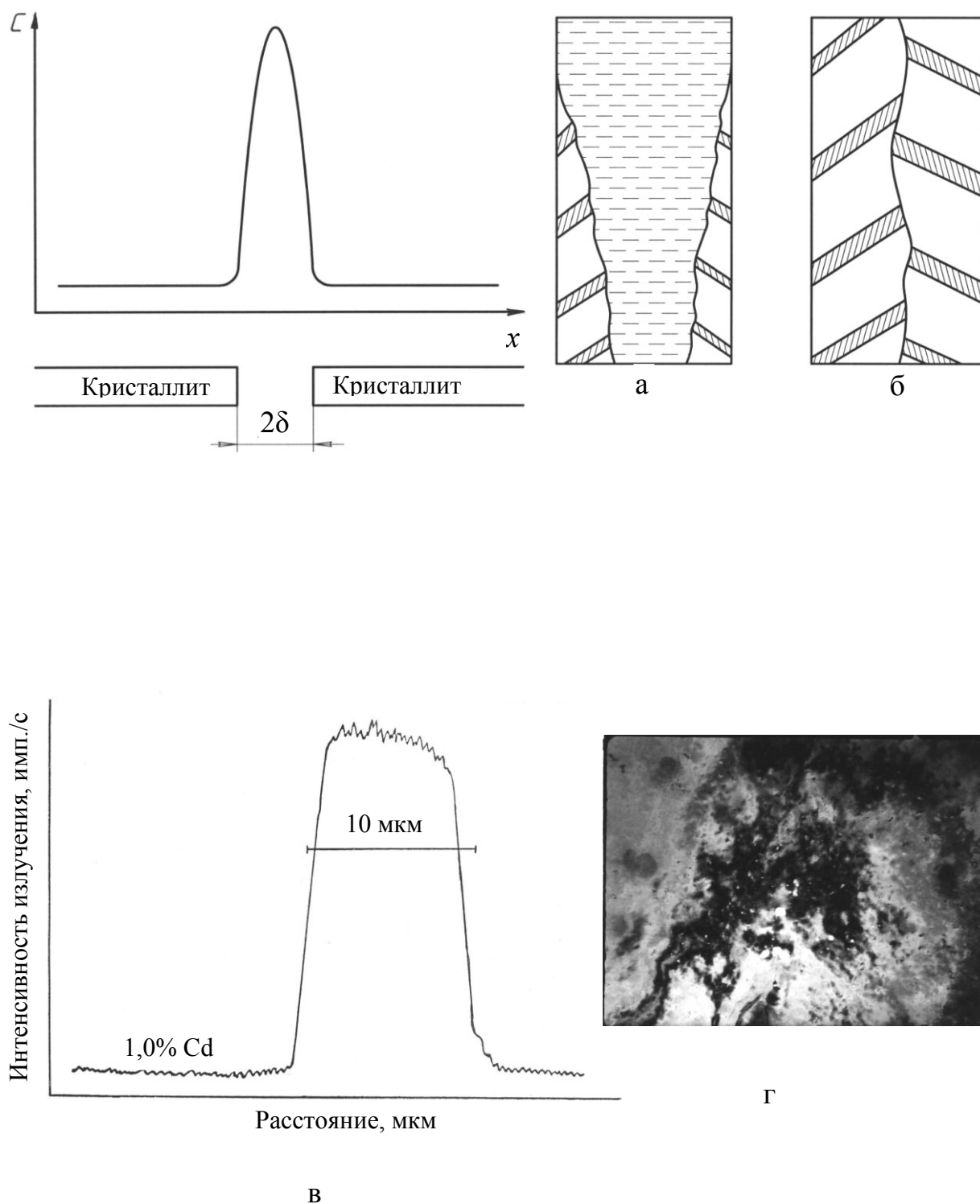
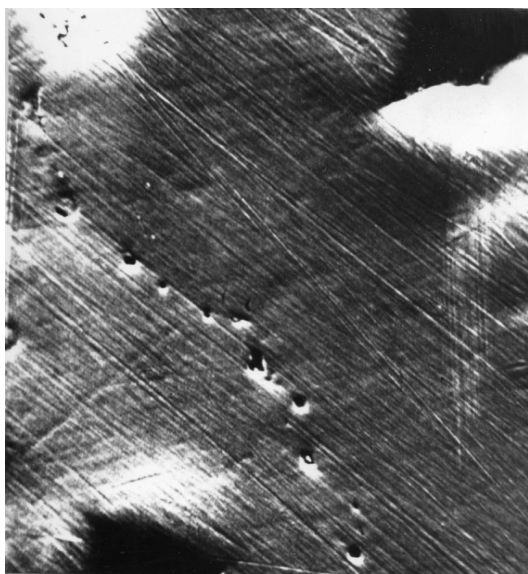
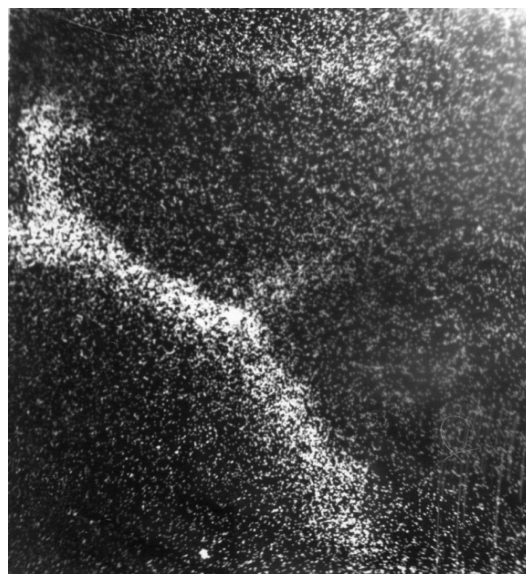


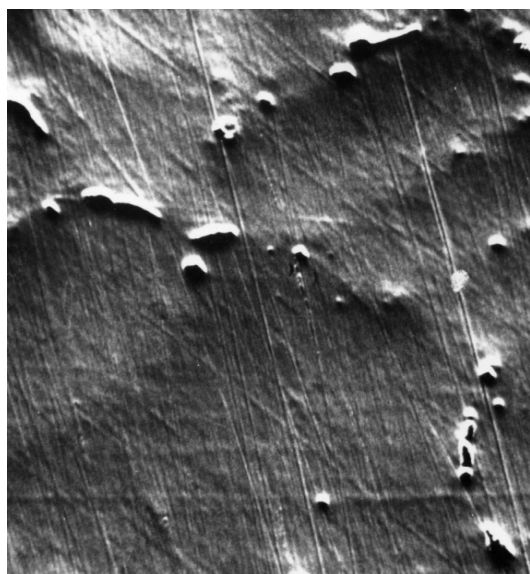
Рис. 27. Схема распределения легирующего компонента (примеси) на границе двух кристаллов (а – в процессе кристаллизации; б – конечное распределение), распределение кадмия в зоне обогащения (в) и микроструктура (г) в этой зоне (x25000)



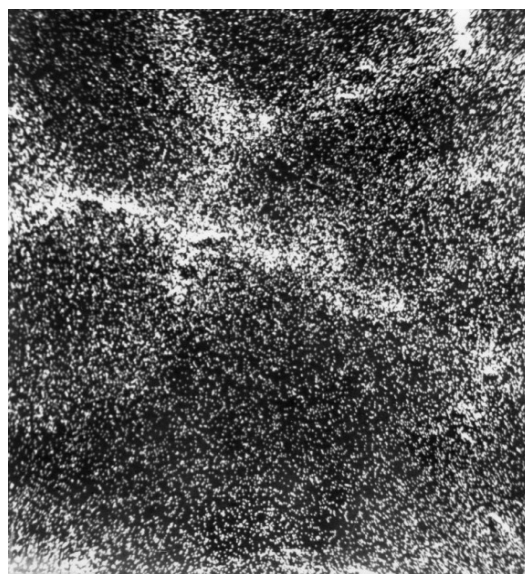
а



в



б

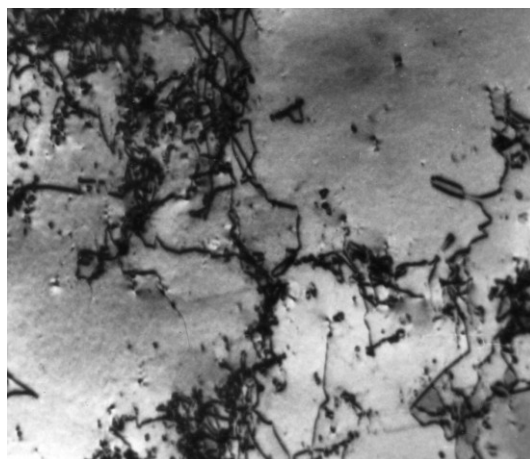


г

Рис. 28. Распределение кадмия в кадмиевой бронзе (опытная технология), х400: а, б – во вторичных электронах; в, г – в характеристических лучах кадмия; а, в – область поверхности; б, г – область центра слитка



а



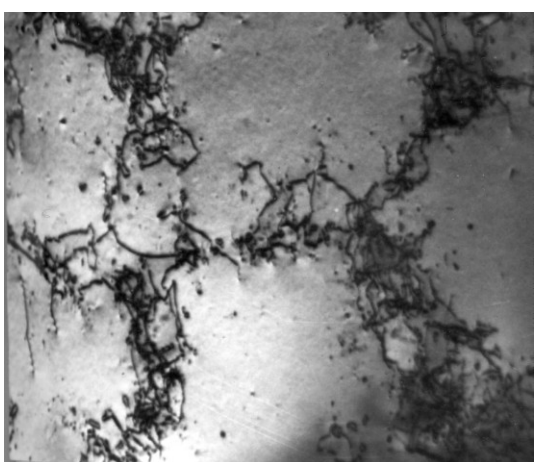
г



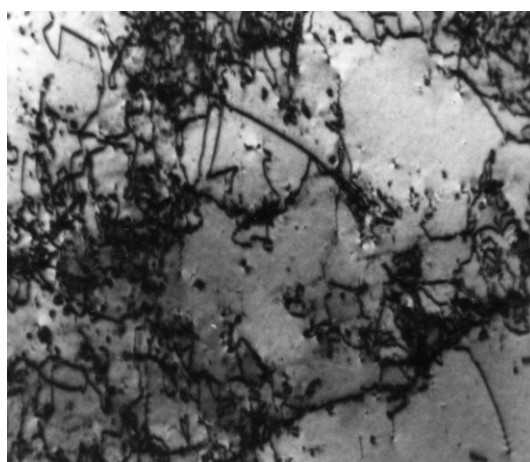
б



д



в



е

Рис. 29. Электронографические снимки непрерывно-литой кадмиевой бронзы, x2500: а, в, д – контрольный слиток; б, г, е – опытный слиток; а, б – поверхность; в, г – половина радиуса; д, е – центр

Ячеистая структура, как правило, образуется, когда процессы диффузии не принимают сколько-нибудь значительного участия в формировании границ. Этот механизм особенно характерен для суспензионного легирования, поскольку процессы разделительной диффузии подавлены. В слитках, отлитых в изложницу, границы ячеек более узкие, наблюдается разориентированность ячеек. Однако это еще не субструктура (хотя иногда встречаются двойники), поскольку наблюдается гомогенное распределение дислокаций с плавно меняющейся разориентацией. Такая структура формируется в условиях, когда диффузионные процессы играют некоторую роль в формировании границ. Изучение границ зерен (рис. 30) показало, что при обычных условиях приготовления сплава и литья сегрегация происходит на границе зерен, поскольку это участки с изменившейся энергией образования зародышей при выделении новых фаз из маточного твердого раствора.

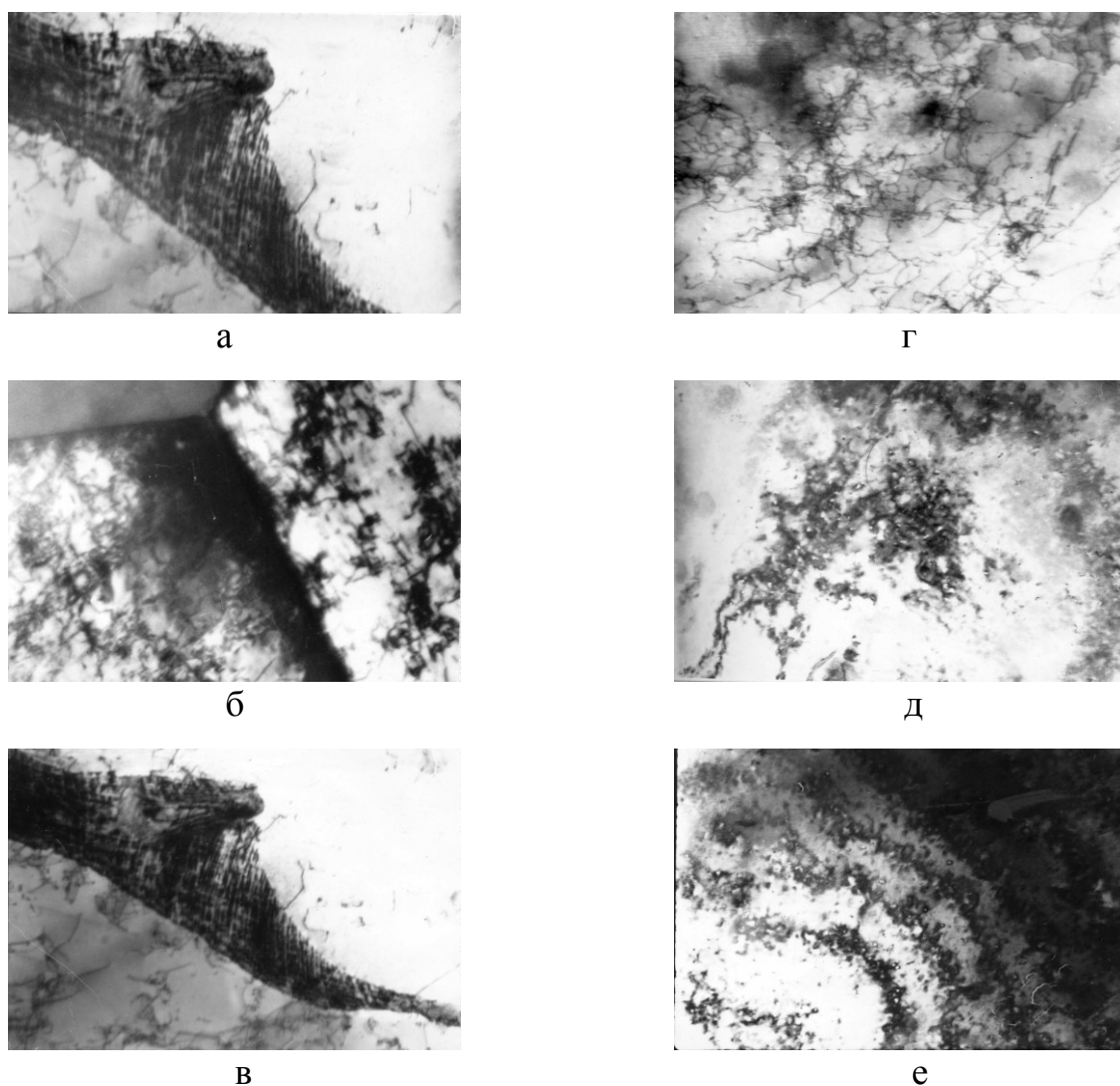


Рис. 30. Участки обогащения меди кадмием при традиционном способе легирования (а, в, д) и суспензионном легировании (б, г, е),  $\times 25000$ : а, б – поверхность; в, г – половина радиуса; д, е – центр

Сегрегация такого типа имеет большое значение для дальнейшей пластической обработки литых заготовок, когда по границам зерен располагается легкоплавкая эвтектика. При приближении к центру слитка границы зерен менее обогащены легирующим компонентом. Для того чтобы сделать малолегированные сплавы более пластичными, необходимо использовать такие процессы литья, при которых границы зерен не были бы обогащены легирующим компонентом. Эффективность внепечного позднего легирования состоит в том, что подавляются разделительная диффузия и процессы макро- и микроликвации. В результате на границах зерен не обнаруживаются скопления ликватов. К тому же измельчение зерна и получение однородной равноосной структуры приводит к более равномерному распределению фаз, обогащенных легирующим элементом.

Проведенный анализ показал, что одним из путей, позволяющих снизить потери легколетучих легирующих компонентов (например, кадмия, цинка и др.) и улучшить условия работы в литейном цехе, является сокращение времени их пребывания в расплаве, т. е. позднее легирование сплава непосредственно в кристаллизаторе. Одним из главных преимуществ такой технологии следует считать большую степень усвоения кадмия (93...95%) расплавом и возможность отливать несколько малолегированных сплавов, основой которых служит медь, на установке непрерывного литья. Отпадает необходимость в проведении промывных плавов, отходы при переходе с одного сплава на другой минимальны, существенно увеличивается производительность установок.

Экспериментами установлено, что наибольший эффект как с точки зрения потерь легирующих компонентов, так и производства качественных слитков с минимальной ликвацией кадмия получен при легировании меди кадмием в медной оболочке. Для этой цели разработана технология и изготовлена установка для получения биметаллической проволоки. Медная оболочка служит дополнительным термическим сопротивлением при передаче тепла от расплава к кадмию и тем самым снижает температурный напор при кипении кадмия. Кроме того, захолаживающий эффект медной оболочки создает более благоприятный режим кипения кадмия. Так, первоначально температура меди равнялась 1160°C, в течение первых 10 с от момента ввода легирующего температура расплава снизилась до 1060°C при легировании чистым кадмием и до 1000°C в случае введения биметаллической проволоки при прочих равных условиях. Этот факт говорит о том, что легирование происходит при меньших температурах. Косвенно это положение подтверждает микроструктура отлитых слитков: средний размер зерна в первом случае составляет 1,39 мм, а во втором – 0,37 мм.

Анализ теплового взаимодействия биметаллической проволоки с расплавом позволил представить последовательное поведение ее в расплаве в течение определенного промежутка времени. Эти модельные



представления нашли подтверждение в проведенных затем экспериментах. Установлено, что медная оболочка расплавляется после того, как произошло легирование, т. е. закипание кадмия происходит в медной оболочке, которая в данном процессе играет исключительно важную роль – она в конечном итоге определяет критический радиус пузырей и скорость их роста. Определены коэффициенты теплоотдачи от расплава к легирующей проволоке, которые в зависимости от температуры (1100...1200°C) расплава и диаметра проволоки (0,002...0,016 м) составляют  $\alpha=75000\ldots130000$  Вт/(м·град).

Известно, что кадмиевая бронза относится к сплавам, склонным к обратной ликвации. Этот дефект отрицательно влияет на дальнейшую пластическую обработку. Увеличение скорости кристаллизации при внепечном позднем легировании приводит к снижению макро- и микроликвации в слитках благодаря подавлению диффузионных процессов. Опыты показали, что при позднем легировании меди в кристаллизаторе наблюдается «омеднение» поверхностного слоя слитка. Во всех контрольных слитках ярко выражена обратная ликвация кадмия. Более тонкое исследование фольг и микрорентгеноспектральный анализ свидетельствуют о более равномерном распределении кадмия по зерну. И последнее, в среднем отклонение содержания кадмия в сплаве от содержания его по ТУ в поверхностной зоне отлитых слитков составляет 2,2%, в центре – 3,4%, контрольных слитках – соответственно 12,23% и 10,0%.

При позднем вводе в расплав меди кадмия средний размер зерна в слитках составляет 1,39; 1,02; 0,40 и 0,37 мм, если он вводится в виде чистого кадмия, лигатур Cu-40% Cd, Cu-10% Cd и биметаллической проволоки соответственно. При этом повышение скорости возникновения центров кристаллизации в опытных слитках (ввод кадмия в виде чистого компонента) свидетельствует о том, что число центров кристаллизации увеличивается в случае ввода биметаллической проволоки в среднем более чем в 20 раз при практически неизменной скорости их роста. Можно предположить, что при вводе биметаллической проволоки в расплав снижается общее теплосодержание расплава, образуются зоны с локальными концентрационными и температурными флуктуациями, вызванные расплавлением медной оболочки, выполняющей роль инокулятора. Снижение перегрева расплава за счет ввода биметаллической проволоки с 60 до 15 °C приводит к уменьшению размера дендритной ячейки в среднем на 30%. В опытных слитках практически отсутствует зона столбчатых кристаллов и наблюдается более высокий уровень механических свойств.

В целом суспензионное легирование в промежуточной емкости или в печи и дальнейшая разливка сплава в изложницу приводят, прежде всего, к снижению температуры расплава при разливке. Об этом говорят

приведенные ранее кривые охлаждения слитков. В результате весьма ощутимое уменьшение величины кристаллического зерна в слитках. Факторами, тормозящими рост зерен в данном случае, кроме температуры, могут быть пузырьки пара кадмия или диспергированные границы.

Этот вывод находит свое подтверждение в известном положении о том, что рост зерен в промышленных металлах наиболее эффективно тормозят мелкие частицы.

Опытами и расчетами установлены оптимальные размеры биметаллической проволоки и скорости ее ввода в зависимости от скорости литья, а также глубина ее погружения в лунку жидкого металла. Толщина медной оболочки не должна превышать 0,5 мм, а диаметр внутреннего стержня 4...6 мм. Увеличение толщины медной оболочки может привести к неполному ее расплавлению в лунке, и в теле слитка обнаруживаются остатки нерасплавившейся медной оболочки [76, 77].

## **2.6. Особенности формирования структуры кадмиевой бронзы в условиях высоких скоростей кристаллизации**

Известно, что формирование структуры литых заготовок и ее однородность определяются главным образом скоростью охлаждения расплава в кристаллизаторе и градиентом температур в жидком металле перед фронтом кристаллизации. Химическая однородность литых заготовок по их сечению определяется возможностью развития ликвационного слоя, прилегающего к фронту кристаллизации, с высокой концентрацией легирующих элементов и примесей и низкой температурой кристаллизации. Скорость охлаждения расплава и величину градиента температур по сечению кристаллизующейся заготовки можно изменять путем изменения размеров слитков, материала и толщины стенки кристаллизатора, температуры заливки и других факторов.

Для оценки влияния скорости охлаждения на формирование структуры и однородность химического состава заготовок малого сечения из кадмиевой бронзы БрКд1 были проведены лабораторные эксперименты по заливке слитков малого сечения в изложницы, изготовленные из материалов с разной теплоаккумулирующей способностью. В качестве материала изложниц для сравнительного анализа были выбраны медь и сталь. Размеры рабочей полости изложницы: высота 150 мм, диаметр 30 мм, толщина стенки 10 мм.

Плавка кадмиевой бронзы производилась в индукционной тигельной печи. В качестве шихтовых материалов использовали медь катодную марки М1к и кадмий металлический марки Кд0. Шихтовка кадмия производилась на 1,0% с учетом угара. После появления жидкой фазы при плавке медной навески поверхность расплава покрывали прокаленным древесным углем. Присадка кадмия производилась при достижении



температуры меди 1150°C непосредственно перед разливкой расплава в изложницу. Контроль температуры расплава производили при помощи термоэлектрического преобразователя типа ТХА. Расплав из тигля выливался в изложницу полностью.

Для снятия температурного поля по сечению слитков в процессе их затвердевания изготовили блок из трех термоэлектрических преобразователей. Схема установки термопар в изложнице показана на рис. 31. Температуру по сечению слитков замеряли при помощи термоэлектрических преобразователей типа ТХА, сигнал от которых фиксировали на диаграммной ленте при помощи потенциометра КСП-4.

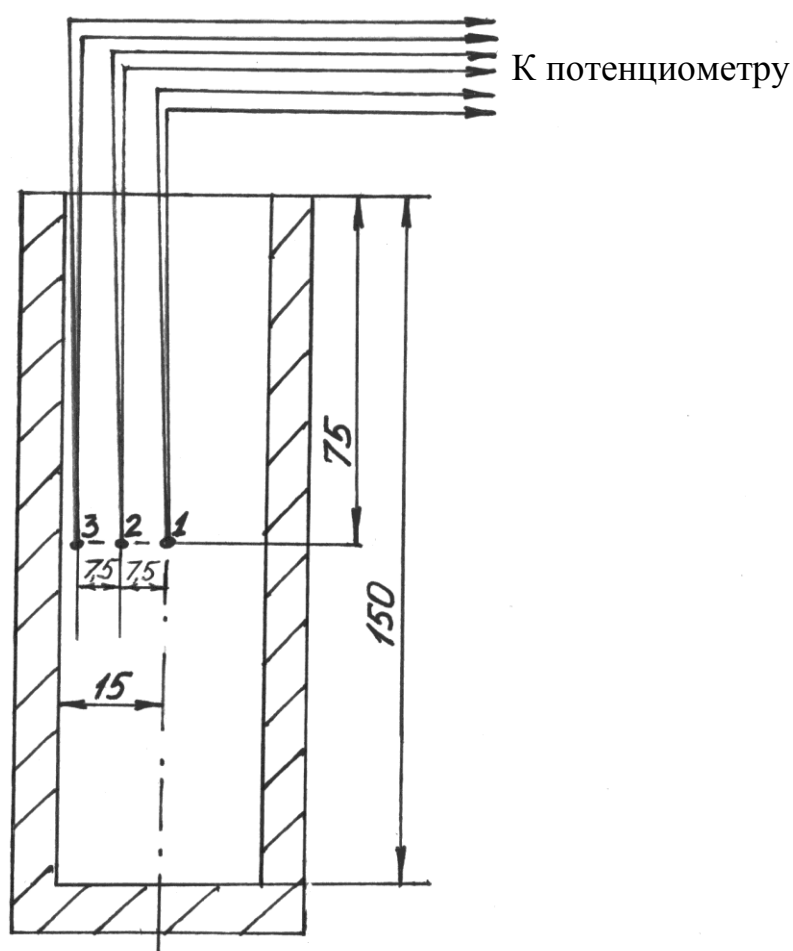


Рис. 31. Схема установки термоэлектрических преобразователей в изложнице при литье слитков кадмиевой бронзы

Кривые охлаждения слитков, отлитых в стальную и медную изложницы, показаны на рис. 32. По данным, полученным в ходе термографирования слитков кадмиевой бронзы, отлитых в изложницы, изготовленные из разных материалов, была определена кинетика нарастания твердой корочки, которая приведена на рис. 33.

Известно, что закон нарастания твердой корочки в отливке во времени описывается выражением

$$\delta = k\tau^n,$$

где  $\delta$  – толщина твердой корочки;  $k$  – эмпирический коэффициент;  $\tau$  – текущее время;  $n$  – показатель степени.

Исходя из полученных по кривым охлаждения зависимостей толщины твердой корочки от времени при заливке кадмиевой бронзы БрКд1 в медную и стальную изложницы были получены эмпирические выражения закономерности нарастания твердой корочки во времени при заливке расплава кадмиевой бронзы в изложницы из различного материала. Так, для медной изложницы нарастание твердой корочки описывается уравнением вида  $\delta = 2,46 \cdot \tau^{1,52}$ , а для стальной –  $\delta = 0,228 \cdot \tau^{2,54}$ .

По кривым охлаждения слитков и кинетике нарастания твердой корочки видно, что наибольшая скорость охлаждения и кристаллизации слитков наблюдается в медной изложнице. Это объясняется тем, что медная изложница имеет большую теплопроводность по сравнению со стальной (398 против 49,8 Вт/(м·°С)), в результате чего в медной изложнице снятие теплоты перегрева расплава происходит быстрее, чем в стальной.

Для проведения анализа влияния теплопроводности материала изложницы также были отлиты слитки кадмиевой бронзы в изложницу, изготовленную из шамота.

Для проведения металлографического анализа макро- и микроструктуры слитки кадмиевой бронзы разрезались пополам вдоль их вертикальной оси. Макроструктура слитков кадмиевой бронзы представлена на рис. 34, а микроструктура – на рис. 35.

Макроструктура слитков, отлитых как в медную, так и в стальную изложницы, характеризуется наличием трех зон: поверхностной зоной мелких равноосных кристаллов, зоной столбчатых кристаллов и центральной зоной равноосных кристаллов. При этом анализ макроструктуры показал, что протяженность зоны столбчатых кристаллов в слитках, отлитых в медную изложницу, в 5...6 раз меньше, чем в слитках, отлитых в стальную изложницу. Слитки, отлитые в шамотную изложницу, характеризуются практически полным отсутствием зоны столбчатых кристаллов. Структура этих слитков ближе к равноосной, но зерна имеют большие размеры по сравнению с зернами слитков, отлитых в стальную и медную изложницы.

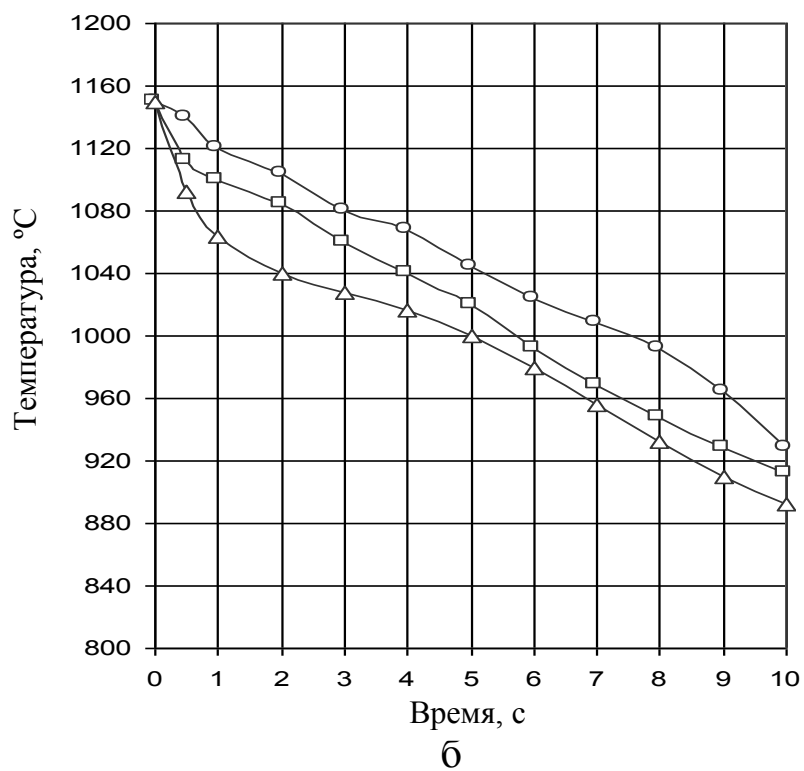
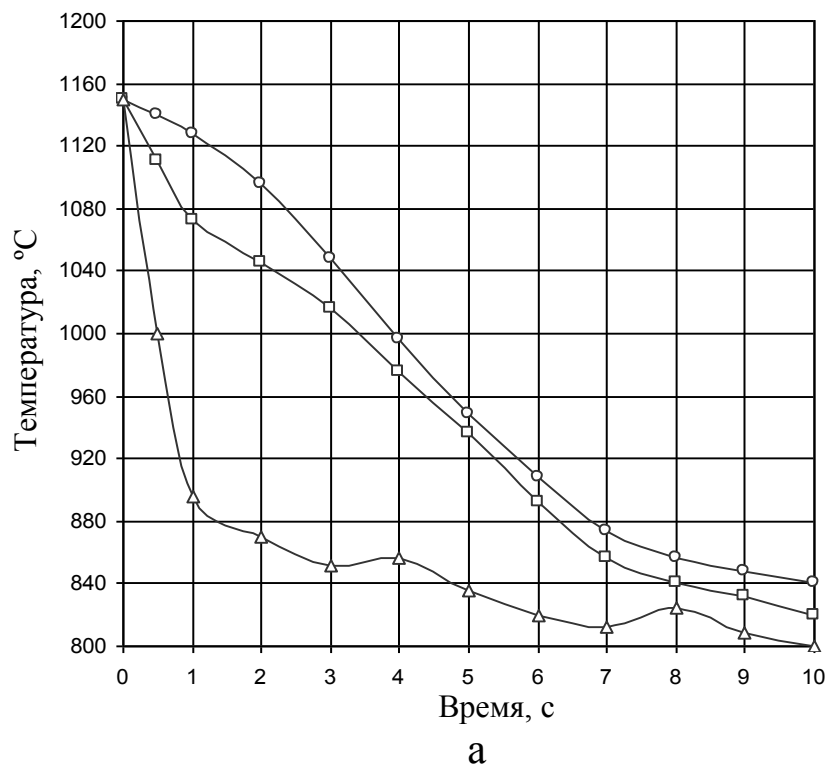


Рис. 32. Кривые охлаждения слитков диаметром 30 мм из кадмиевой бронзы, отлитых в медную (а) и стальную (б) изложницы: о – в центре; □ – на половине поперечного размера; Δ – на поверхности

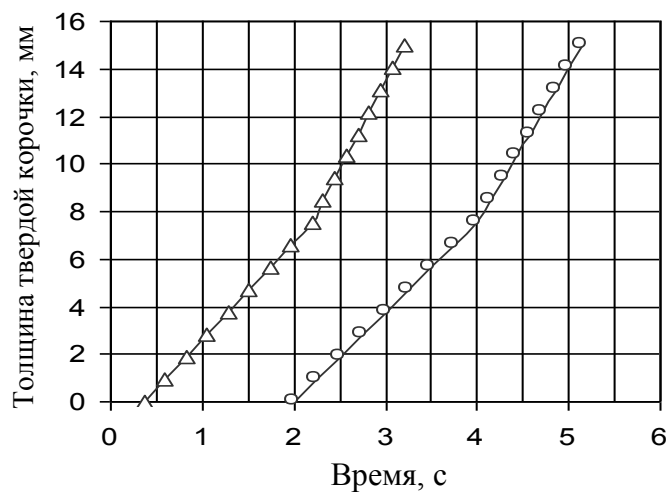


Рис. 33. Кинетика нарастания твердой корочки при заливке слитков кадмиевой бронзы диаметром 30 мм в медную ( $\Delta$ ) и стальную (o) изложницы

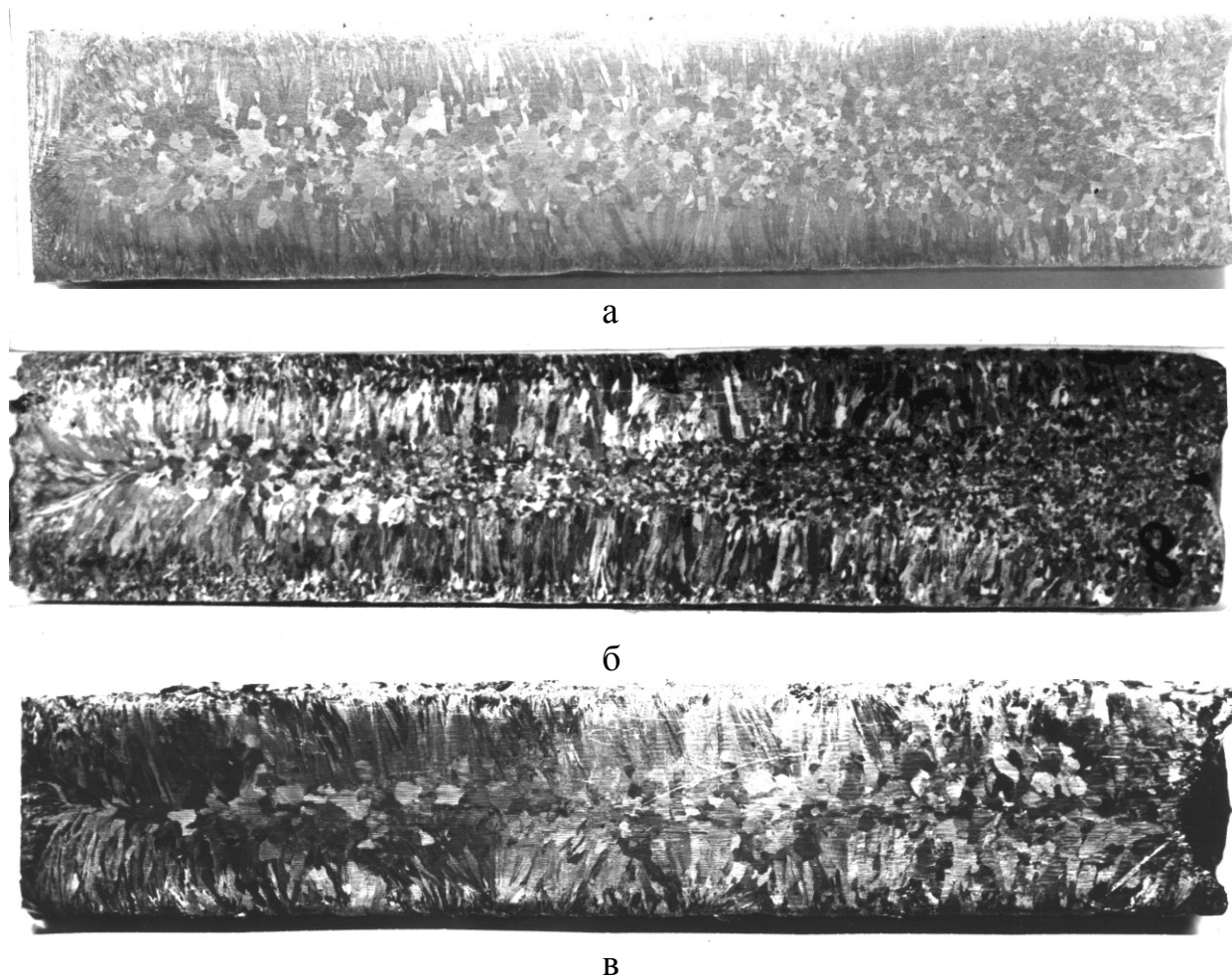


Рис. 34. Макроструктура слитков БрКд1, отлитых в медную (а), стальную (б) и шамотную (в) изложницы

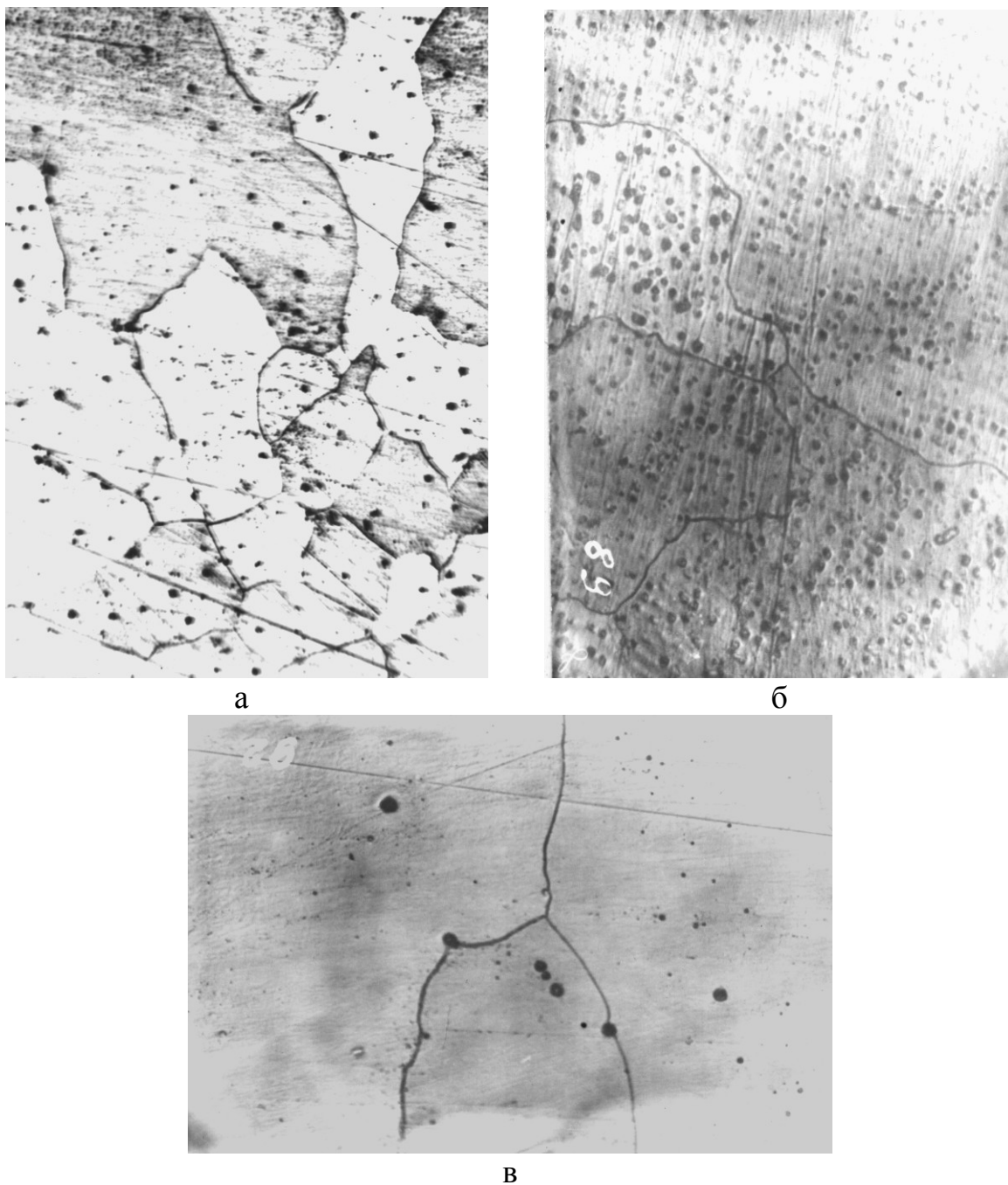


Рис. 35. Микроструктура слитков кадмиевой бронзы, отлитых в медную (а), стальную (б) и шамотную (в) изложницы

Данные проведенного металлографического исследования макро- и микроструктуры (табл. 16) подтверждают гипотезу, что чем выше скорость охлаждения расплава, тем мельче размер литого зерна. Минимальный размер литого зерна и дендритной ячейки наблюдается у слитков кадмиевой бронзы, отлитых в медную изложницу, а максимальный — у слитков, отлитых в шамотную изложницу.

Таблица 16

Результаты металлографических исследований слитков БрКд1

Материал изложницы	Средний размер зерна, мм	Средний размер дендритной ячейки, мкм
Медь	0,684	1,40
Сталь	0,725	1,96
Шамот	2,020	6,00

Используя данные, полученные в ходе металлографического исследования структуры слитков кадмиевой бронзы, можно в первом приближении оценить среднюю скорость кристаллизации кадмиевой бронзы  $V_{cp}$  и градиент температур  $\frac{dT}{dx}$ :

$$V_{cp} = \frac{r_{cp}}{\tau} ;$$

$$\frac{dT}{dx} = \frac{L \cdot \rho \cdot V_{cp}}{\lambda_{ж}},$$

где  $r_{cp}$  – средний радиус зерна;  $\tau$  – время затвердевания слитка;  $L$  – скрытая теплота кристаллизации сплава;  $\rho$  – плотность металла;  $\lambda_{ж}$  – теплопроводность металла.

Исходя из анализа кривых охлаждения, время затвердевания слитков кадмиевой бронзы в медной изложнице составляет 3,2 с, в стальной – 5,2 с, в шамотной – 20,9 с. Значит, средняя скорость кристаллизации слитков, рассчитанная по формуле, составляет в случае разливки в медную изложницу 0,107 мм/с, в стальную – 0,069 мм/с, в шамотную – 0,048 мм/с.

Если принять, что  $\lambda_{ж}=200$  Вт/(м·°С),  $\rho=8890$  кг/м<sup>3</sup>,  $L=176,4 \cdot 10^3$  Дж/кг, то температурный градиент при литье кадмиевой бронзы в медную изложницу составит 839 °С/м, при литье в стальную изложницу – 541 °С/м, при литье в шамотную изложницу – 376 °С/м.

При низких скоростях охлаждения и малом градиенте температур по сечению слитка формируется крупнозернистая равноосная структура, а чем больше скорость кристаллизации и температурный градиент, тем меньше средний размер зерна и дендритной ячейки, о чем свидетельствуют экспериментальные данные (табл. 17).

Как показал анализ кривых охлаждения (рис. 32), максимальная скорость охлаждения достигается в первоначальный момент в периферийных слоях металла в условиях контактного теплообмена. В момент образования воздушного зазора между кристаллизующимся

слитком и стенкой изложницы скорость охлаждения резко падает и выравнивается по сечению слитка.

По результатам расчета видно, что градиенты температур сильно зависят от материала изложницы. Образование столбчатой структуры в слитках из кадмиевой бронзы, отлитых в медную и стальную изложницы, обусловлено большим температурным градиентом в жидкой фазе в первоначальный момент благодаря интенсивному теплообмену между формирующимся слитком и стенкой изложницы, а протяженность зоны столбчатых кристаллов определяется коэффициентом теплопроводности материала изложницы. После образования воздушного зазора тепловое сопротивление между слитком и стенкой изложницы резко возрастает и создаются условия для зарождения кристаллов во всем остальном объеме жидкой фазы.

Кроме влияния материала изложницы большой температурный градиент по сечению слитка может быть обеспечен условиями разливки жидкого металла, в частности изменением температуры заливки сплава. В связи с этим в работе изучалось влияние температуры разливки на формирование структуры заготовок из кадмиевой бронзы.

Для исследования влияния величины перегрева расплава перед разливкой производилась отливка слитков кадмиевой бронзы в стальную изложницу с переменным сечением по высоте (рис. 36). Выбор формы изложницы обусловлен необходимостью определения влияния размера слитка на скорость охлаждения и формирование структуры при прочих равных условиях.

Плавка кадмиевой бронзы БрКд1 производилась в индукционной тигельной печи. Температура разливки расплава составляла 1100, 1130 и 1150°C. Для контроля изменения температуры металла в теле слитка устанавливали термоэлектрические преобразователи типа ТХА в центре верхней и нижней частей изложницы, как показано на рис. 36. Сигнал от термопар записывали на диаграммную ленту с помощью потенциометра КСП-4. Кривые охлаждения слитков кадмиевой бронзы, залитых при разной температуре, представлены на рис. 37. Отлитые слитки разрезали вдоль вертикальной оси пополам для проведения металлографического анализа макро- и микроструктуры.

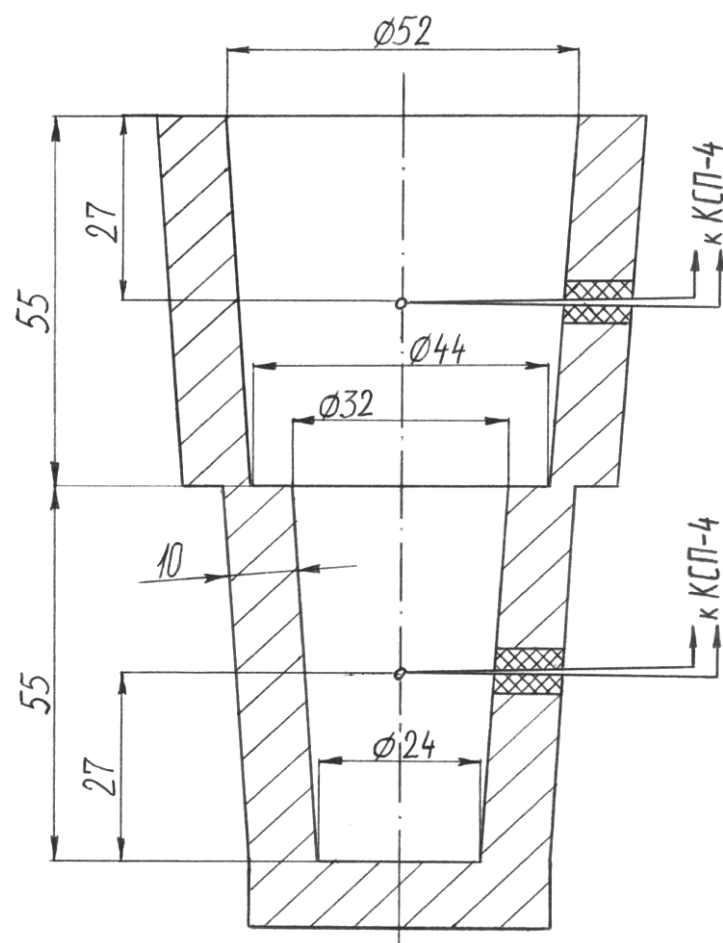


Рис. 36. Стальная изложница с переменным сечением рабочей полости и установленными термопарами

По кривым охлаждения видно, что затвердевание нижней (узкой) части слитка происходит значительно быстрее, чем верхней. При этом чем меньше температура заливки, тем больше скорость охлаждения слитка. Высокая скорость охлаждения слитка способствует формированию мелкозернистой структуры, являющейся благоприятной для дальнейшей обработки давлением. Данные термографирования слитков кадмиевой бронзы, залитых при разной температуре, подтверждаются результатами анализа макро- и микроструктуры слитков. Макроструктура слитков БрКд1 приведена на рис. 38, микроструктура – на рис. 39.



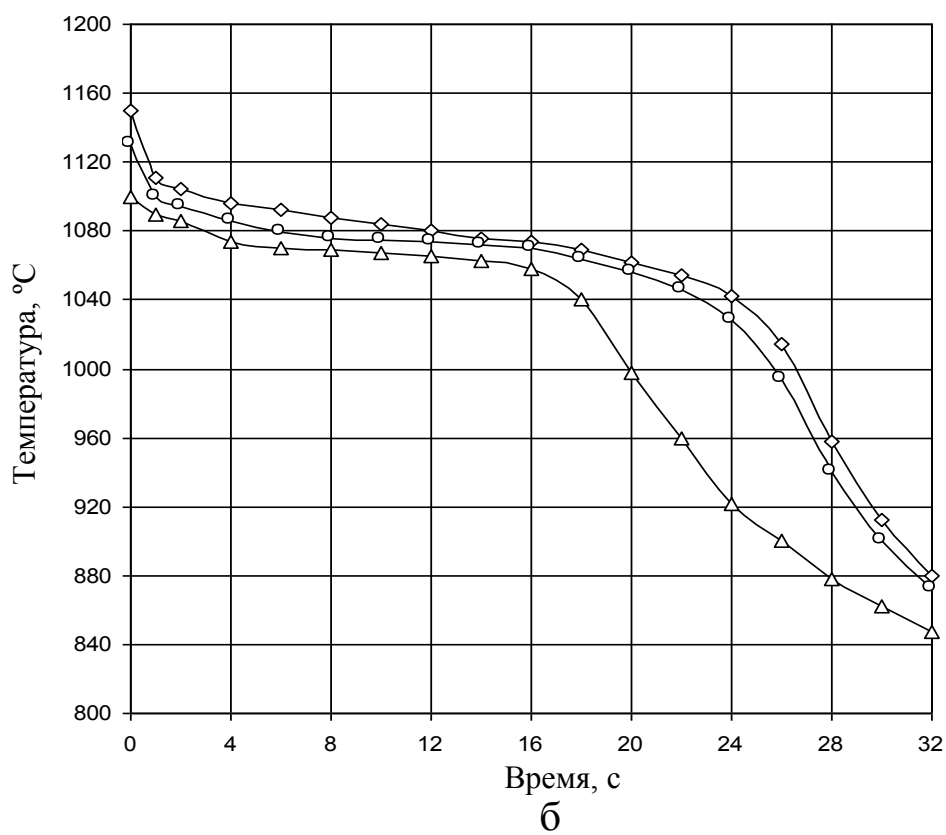
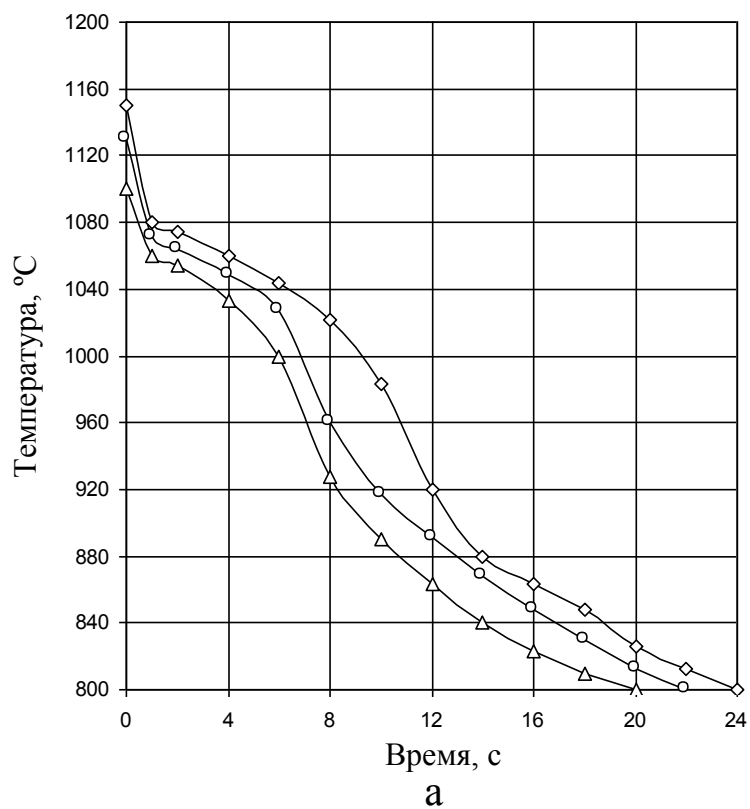


Рис. 37. Кривые охлаждения слитков кадмиевой бронзы, отлитых в стальную изложницу с переменным сечением: а – узкое сечение; б – широкое сечение; при температурах заливки 1150°C ( $\diamond$ ), 1130°C ( $\circ$ ), 1100°C ( $\Delta$ )

Размер макрозерна на продольных темплетах определяли по методу Салтыкова – Джеффиса [5].

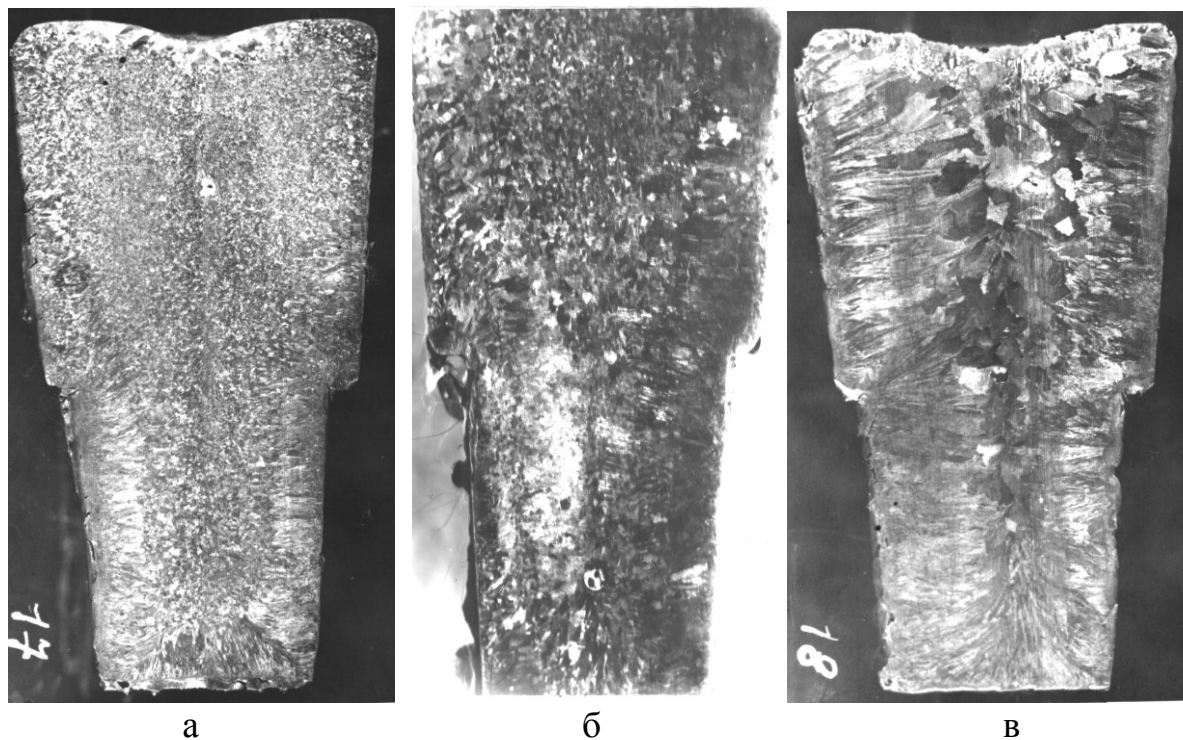
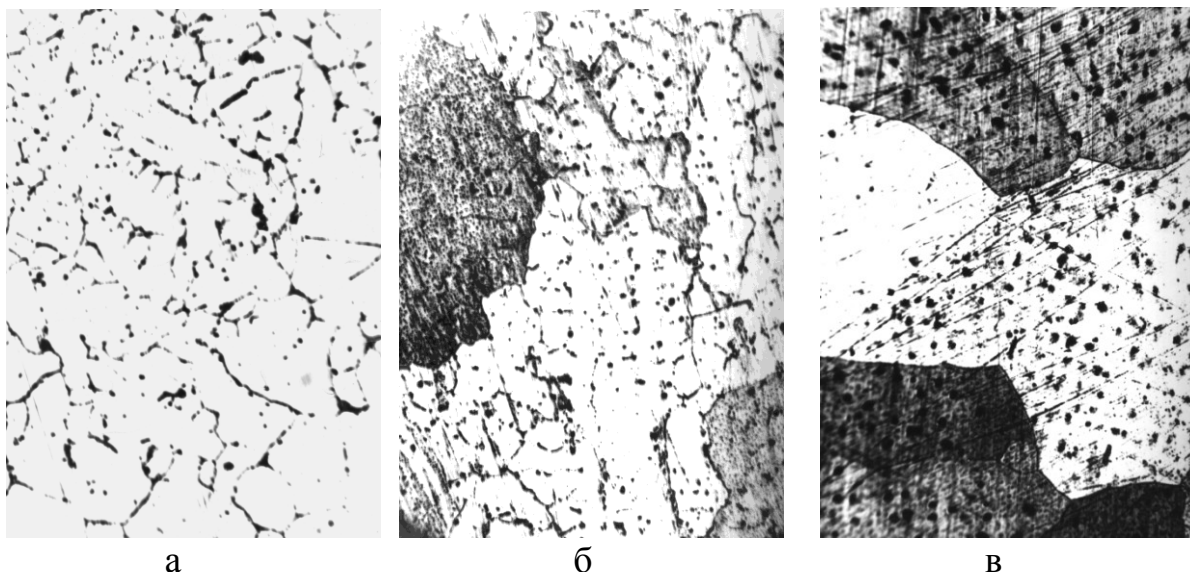


Рис. 38. Макроструктура слитков кадмиевой бронзы, отлитых в стальную изложницу с переменным сечением при температуре заливки: а – 1100°C; б – 1130°C; в – 1150°C

Таблица 17

Результаты металлографического исследования структуры слитков БрКд1, отлитых в стальную изложницу с переменным сечением

Температура заливки, °С	Средний размер зерна, мм	Средний размер дендритной ячейки, мкм
1100	1,064	0,154
1130	1,250	0,192
1150	2,778	0,278



а б в  
Рис. 39. Микроструктура слитков кадмиевой бронзы, отлитых в стальную изложницу с переменным сечением при температуре заливки: а – 1100°C; б – 1130°C; в – 1150°C

Металлографический анализ структуры слитков кадмиевой бронзы, отлитых в стальную изложницу с переменным сечением, показал, что при температуре заливки 1150°C средний размер зерна по сечению слитка в 2,2...2,6 раз больше, чем при температуре заливки 1100 и 1130°C. Кроме того, при температуре заливки 1150°C в узкой части слитка наблюдается явно выраженная транскристаллизация. С уменьшением температуры заливки протяженность зоны столбчатых кристаллов в узкой части слитка значительно уменьшается, а в верхней (широкой) части слитка она практически отсутствует.

Таким образом, уменьшение сечения слитка способствует измельчению структуры кадмиевой бронзы, и для улучшения обрабатываемости литых заготовок из БрКд1 методами обработки металлов давлением необходимо уменьшение их диаметра. По результатам выполненных лабораторных экспериментов по заливке кадмиевой бронзы в стальную изложницу переменного сечения при разной температуре заливки для литья заготовок малого сечения из кадмиевой бронзы БрКд1 в промышленных условиях можно рекомендовать температуру разливки 1100...1130°C.

Ранее выполненное исследование показало, что масштабный фактор оказывает значительное влияние на способность литых заготовок из кадмиевой бронзы к дальнейшей их обработке давлением. Авторами выявлено, что при прокатке слитков кадмиевой бронзы диаметром 200 мм возникают глубокие горячие трещины при первых проходах в обжимной клетки проволочно-прокатного стана. При уменьшении поперечного сечения слитка вероятность образования горячих трещин при прокатке слитков уменьшается. Это связано с тем, что в слитках малого сечения

скорость кристаллизации выше, чем в слитках большого диаметра. Повышение скорости кристаллизации способствует устранению ликвации кадмия по сечению слитков и в междендритном пространстве, что снижает вероятность выделения по границам зерен легкоплавкой эвтектической фазы, которая может оплавляться при температурах нагрева слитков под прокатку и вызывать их разрушение при прокатке.

Результаты наших экспериментов по обеспечению разной скорости кристаллизации кадмиевой бронзы путем заливки в изложницы, изготовленные из материалов с разными теплофизическими характеристиками и переменного сечения по высоте, полностью согласуются с результатами ранее выполненного исследования.

На основании результатов экспериментов по отливке заготовки из меди диаметром 17 мм и лабораторных экспериментов по отливке слитков кадмиевой бронзы в изложницы из различного материала с обеспечением разных скоростей кристаллизации был разработан технологический регламент горизонтального непрерывного литья заготовок из кадмиевой бронзы БрКд1 диаметром 16 мм: температура литья 1100...1130°C, перепад температуры охлаждающей воды в кристаллизаторе 10...15°C, соотношение рабочего и холостого хода тянущего блока 1:1, шаг вытягивания 3,5...4,0 мм, количество циклов в минуту 20...24, покров металла в печи – прокаленный древесный уголь. В качестве шихтовых материалов используются предварительно отлитые шихтовые заготовки.

По разработанному технологическому регламенту литья была выпущена опытно-промышленная партия непрерывно-литой заготовки диаметром 16 мм из БрКд1 массой 5 т. Металлографическое исследование литой заготовки показало, что структура заготовки представляет собой мелкое равноосное зерно. Анализ продольных и поперечных макро- и микрошлифов подтвердил отсутствие наружных и внутренних дефектов. Механические испытания литых заготовок показали, что заготовки имеют достаточную пластичность для обработки волочением без проведения предварительных операций термической обработки ( $\sigma_B = 205...250$  МПа,  $\delta = 42...46\%$ ).

Отлитая заготовка диаметром 16 мм была передана на волочение для изготовления прутков тянутых диаметром 8 мм в бухтах. Волочение производилось с применением в качестве смазки сухого мыльного порошка по маршруту  $\varnothing 16 \rightarrow 14 \rightarrow 12 \rightarrow 10 \rightarrow 9 \rightarrow 8,5 \rightarrow 8$  мм без промежуточных операций термической обработки. Волочение проходило удовлетворительно. Полученные прутки имели следующие механические свойства:  $\sigma_B = 420...450$  МПа,  $\delta = 6...8\%$ . По требованиям технических условий  $\sigma_B$  не менее 350 МПа,  $\delta$  не менее 3%.

Таким образом, непрерывное горизонтальное литье заготовок из кадмиевой бронзы БрКд1 позволяет получать заготовки, которые возможно передавать на холодное волочение без проведения

предварительных операций термической обработки. Предлагаемая технология горизонтального непрерывного литья позволяет получать заготовки из БрКд1 для изготовления тянутых изделий как в отрезках, так и в бухтах, минуя промежуточные операции горячего прессования и прокатки, что обеспечивает значительное повышение сквозного выхода годной продукции (с 45...50% до 80...90%). Кроме того, технология горизонтального непрерывного литья позволяет снизить угар кадмия, так как отсутствует контакт расплавленного металла в кристаллизаторе с атмосферой цеха и в печь подается защитный генераторный газ. Отсутствие испарения кадмия с поверхности расплава в кристаллизаторе, как это происходит при вертикальном непрерывном и полунепрерывном литье, позволяет значительно улучшить условия труда на рабочем месте плавильщика, поскольку пары кадмия являются канцерогенным веществом.

## **2. 7. Разработка экологически чистой технологии полунепрерывного литья слитков кадмиевой бронзы**

Технология суспензионного легирования меди кадмием прошла промышленное опробование на Балхашском и Каменск-Уральском заводах ОЦМ [78, 79].

Как указывалось ранее, применяемая в настоящее время технология плавки и разливки кадмиевой бронзы в слитки имеет большие недостатки. Прежде всего это большой угар кадмия, а значит, большие выделения исключительно токсичных паров кадмия, оказывающих вредное влияние на здоровье работающих. Не менее важным является и экономический аспект, так как кадмий остродефицитный и дорогостоящий компонент. Слитки, изготовленные в изложницах по традиционной схеме, имеют неровную поверхность, поражены газовой пористостью и обладают большой химической неоднородностью. Все это ставит под сомнение целесообразность такого способа приготовления сплава. Приготовление лигатуры медь-кадмий требует дополнительных затрат и также не исключает больших потерь кадмия.

Оценивая возможность применения перспективной экологически чистой технологии получения слитков меди с кадмием, пригодных для дальнейшей прокатки, провели промышленные испытания на установке непрерывного литья. В этих опытах кадмиевую проволоку диаметром 4 мм вводили в кристаллизатор через направляющую кварцевую трубку диаметром 22 мм, погруженную в расплав на глубину 15...20 мм. Разливку вели в среде защитного газа. Равномерность подачи проволоки обеспечивали с помощью специально разработанной установки. Скорость введения проволоки изменяли в соответствии со скоростью литья от 26 до 52 м/ч. Температуру меди в миксере поддерживали равной 1160...1180°C.

По указанной технологии изготовлено 40 слитков из кадмиевой бронзы. Параллельно во втором ручье установки вели отливку медных вайербаров.

В начальный момент введения кадмия в кристаллизатор наблюдалось испарение кадмия, при стабилизации процесса ввода кадмиевой проволоки испарение кадмия существенно снижалось. Сравнение состояния поверхности слитков из кадмиевой бронзы с полученными в параллельном ручье установки слитками из меди показало, что слитки из кадмиевой бронзы имели шероховатую поверхность. Это обусловлено, по-видимому, иным характером кристаллизации сплава (большим температурным интервалом кристаллизации) в отличие от чистой меди. От слитков отрезали темплеты для проведения химических и металлографических анализов (рис. 40, 41). Результаты анализов следующие:

Номер участка	1	2	3	4	5	6	7
Содержание Cd, %	0,90	1,0	0,91	0,91	0,91	0,9	0,98

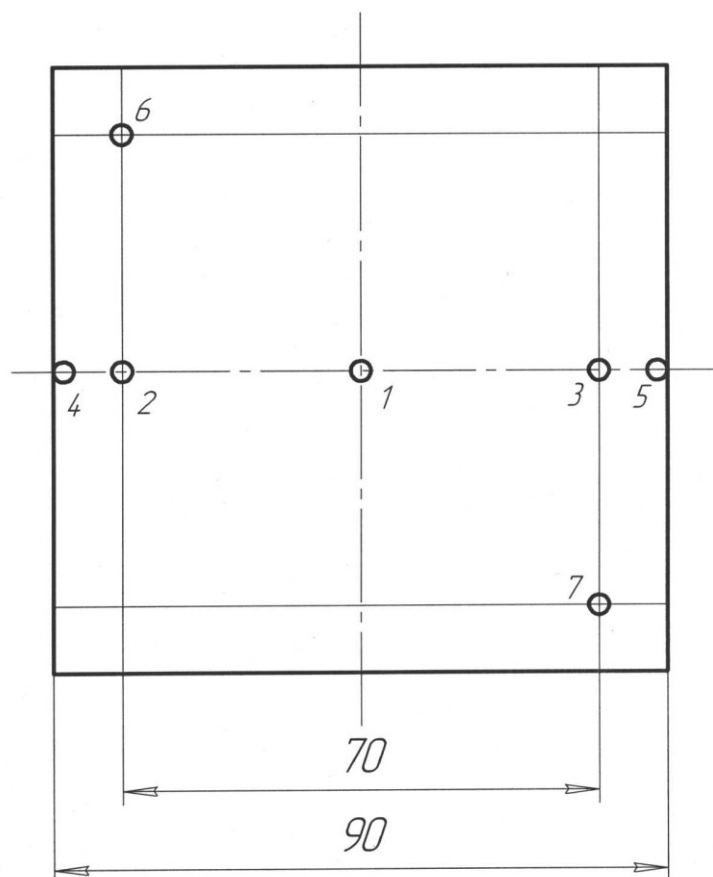


Рис. 40. Схема отбора проб на химический анализ по сечению слитка:  
1...7 – точки отбора

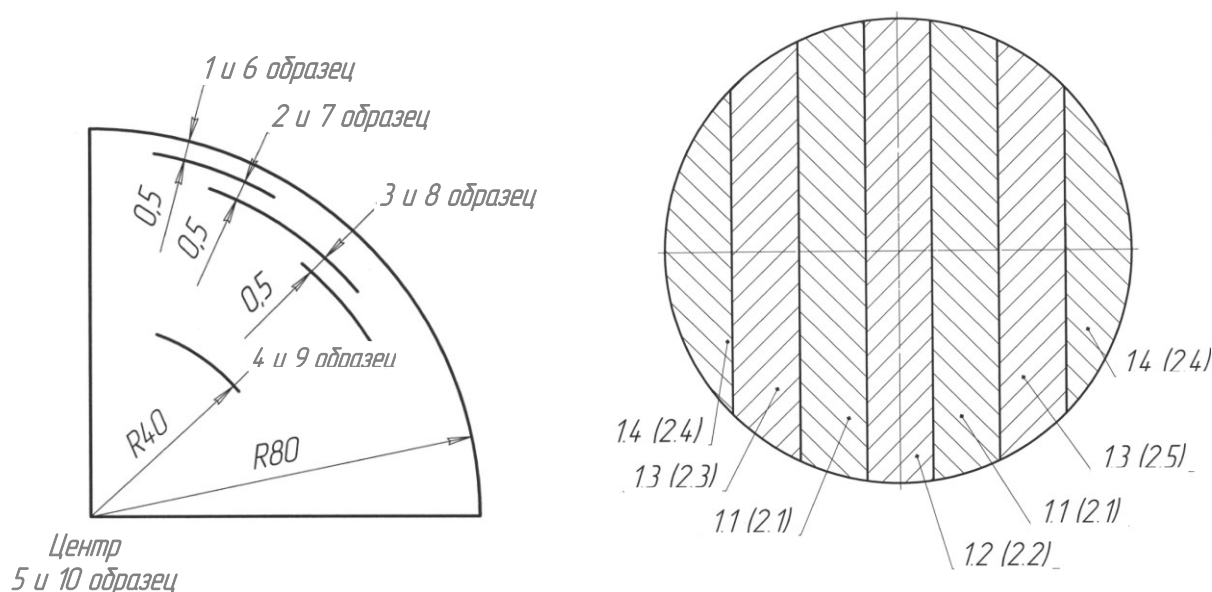


Рис. 41. Схема отбора образцов для химического анализа и механических испытаний

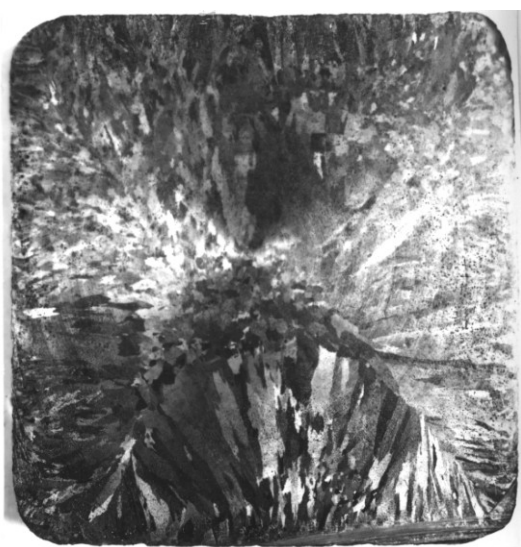
Металлографические исследования показали отличие макроструктуры кадмиевой бронзы по сравнению с макроструктурой медного слитка. В слитках чистой меди наблюдались транскристаллизация, столбчатая структура по всему сечению слитка. В слитках из кадмиевой бронзы вблизи поверхности была зона мелких кристаллов, толщина которой составляла 10...20 мм, далее вплоть до центра располагалась область мелких столбчатых кристаллов. Микроструктура кадмиевой бронзы состоит из дендритов  $\alpha$ -твердого раствора (рис. 42).

Для оценки пластичности сплава была проведена прокатка двадцати двух слитков из кадмиевой бронзы и двух медных вайербарсов на стане ДУО-700 с гладкими валками. Прокатку производили по схеме 90-70-45 мм, обжатия по проходам составляли соответственно 22 и 36 %. После прокатки на одном из слитков кадмиевой бронзы обнаружены глубокие поперечные трещины по всей длине, второй слиток имел единичные трещины на концах. На медных вайербарсах обнаружены мелкие трещины протяженностью 3...6 мм.

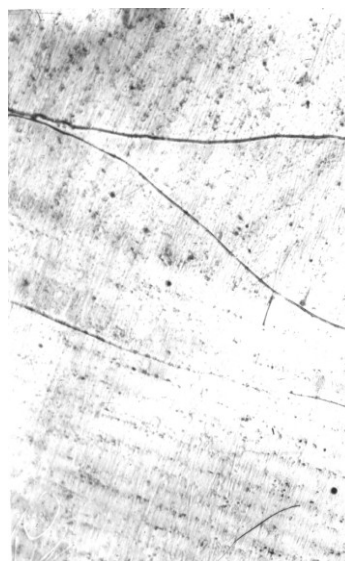
Проведенные испытания показали целесообразность получения сплава БрКд1 путем позднего легирования меди кадмием. Предлагаемая технология по сравнению с применяемой в настоящее время имеет экономические и экологические преимущества. Однако использование новой технологии требует решения некоторых вопросов. Прежде всего, изоляции вводимого кадмия от расплава меди оболочкой из основного металла или другого, входящего в состав примесей, которая являлась бы термическим сопротивлением при теплообмене кадмия с расплавом. Использование жидких покровных шлаков, безусловно, снизит угар кадмия и создаст более благоприятные условия кристаллизации сплава.

Требуется тщательная конструктивная разработка узла ввода кадмиевой проволоки в расплав с целью более равномерного распределения кадмия по сечению слитка.

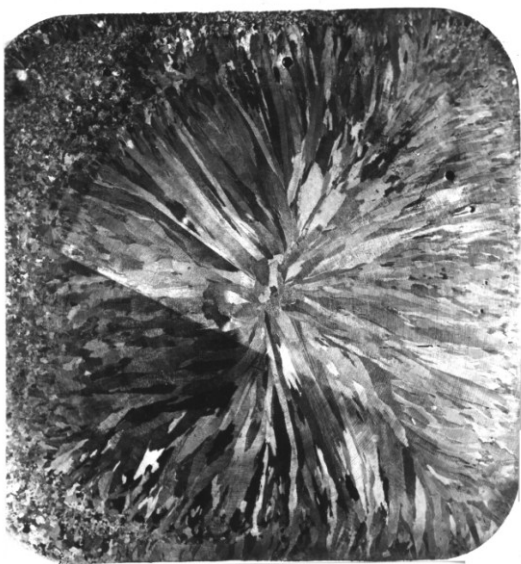
Все эти замечания были учтены при промышленной апробации технологии на Каменск-Уральском заводе ОЦМ. Для реализации разработанной технологии суспензионного позднего легирования меди кадмием спроектированы и изготовлены установка для получения биметаллической проволоки и устройство для подачи этой проволоки в расплав. Схемы установок представлены на рис. 43, 44.



а



х 200



б



х 200

Рис. 42. Макро- и микроструктура медных слитков (а) и кадмиевой бронзы (б)



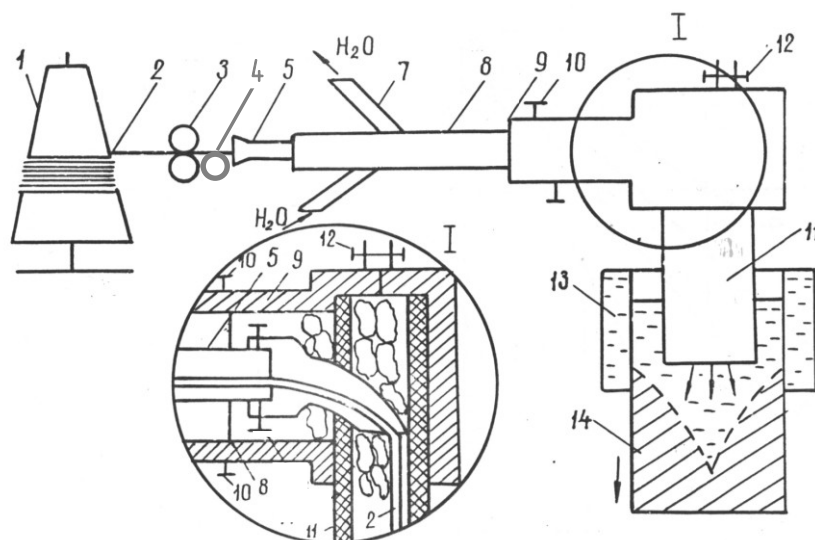


Рис. 43. Схема установки для суспензионного легирования с боковым подводом легирующей проволоки: 1 – бухторазматыватель; 2 – легирующая проволока; 3 – направляющие валки; 4 – подающий ролик; 5 – направляющая труба; 6 – водоохлаждаемый кессон; 7 – отводящий патрубок; 8 – перегородка; 9 – кожух; 10 – болт; 11 – втулка; 12 – болт; 13 – кристаллизатор; 14 – слиток

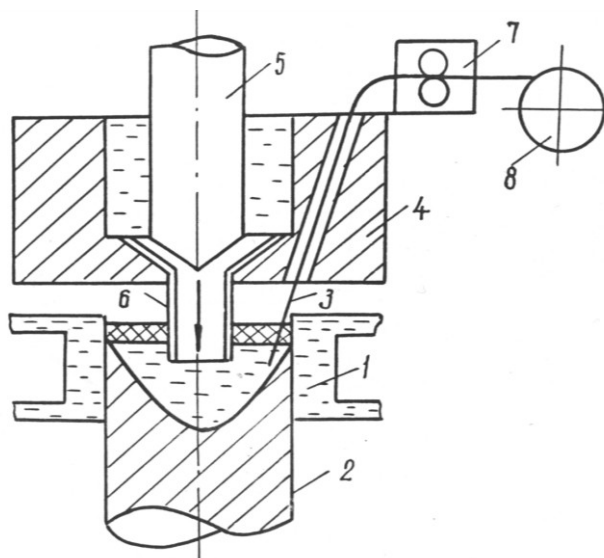


Рис. 44. Схема установки для суспензионного легирования с наклонным подводом легирующей проволоки в кристаллизатор: 1 – кристаллизатор; 2 – слиток; 3 – легирующая проволока; 4 – разливочная коробка; 5 – графитовый шток; 6 – втулка; 7 – устройство для ввода; 8 – бухта

Для получения сплава БрКд1 с химическим составом, определенным ГОСТ 4134-75, разработана номограмма, связывающая основные технологические параметры литья – скорость литья, скорость подачи проволоки и размер слитков (рис. 45).

Плавка меди осуществлялась в печи ИЛК-1,6, и разливка велась на установке полунепрерывного литья. Отливались слитки диаметром 163, 250 и 300 мм, а также квадратная заготовка 107x107 мм. Разливка слитков велась под жидким шлаком, состоящим из оксида натрия и двуокиси

кремния. Небольшое выделение оксида кадмия происходит в момент входа проволоки в расплав, в дальнейшем процесс разливки стабилизируется и выделений паров кадмия не наблюдается.

Разливка слитков под сажей имела существенный недостаток: медная оболочка обволакивалась тонким слоем сажи, не смачивалась медью и очень медленно плавилась. В результате в слитках обнаруживались участки с нерасплавившейся медной трубкой. Кроме того, наблюдался повышенный угар кадмия и низкая степень его усвоения (70...75 %).

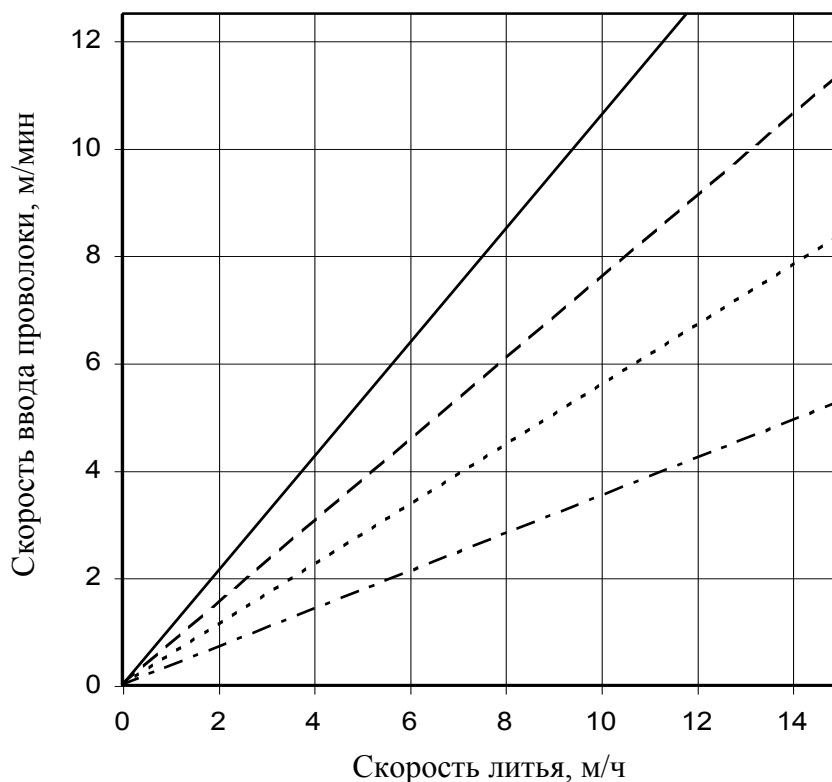


Рис. 45. Номограмма для определения скорости ввода биметаллической проволоки в расплав (диаметр проволоки 4 мм, толщина медной оболочки 0,5 мм) при поперечных размерах слитка, мм: — — Ø300; ---- — Ø250; .... — Ø163; - · - - квадрат 107x107

Необходимое количество кадмия в сплаве (0,9...1,2%) при внепечном его легировании биметаллической проволокой обеспечивалось при шихтовании без учета угара, усвоение легирующего достигало при разливке под жидким шлаком 95...97 %.

Технологические параметры литья слитков диаметром 250 и 300 мм представлены ниже:

Скорость литья, м/ч.....	7,2	7,0	8,0	8,5
Температура расплава, °С.....	1180	1150	1150	1140

Для легирования применялась биметаллическая проволока размером 4...5 мм с толщиной оболочки 0,5 мм. Поскольку расплавление кадмия и оболочки происходит за счет тепла перегрева металла в жидком ядре слитка, температурные кривые охлаждения слитков носят достаточно пологий характер (рис. 46). Как и в случае суспензионной разливки, можно сказать, что кристаллизация слитков смещается в область более низких температур. Этот факт позволяет также снизить безвозвратные потери кадмия. По ранее приведенной схеме производились химический и спектральный анализы отлитых слитков (табл. 18).

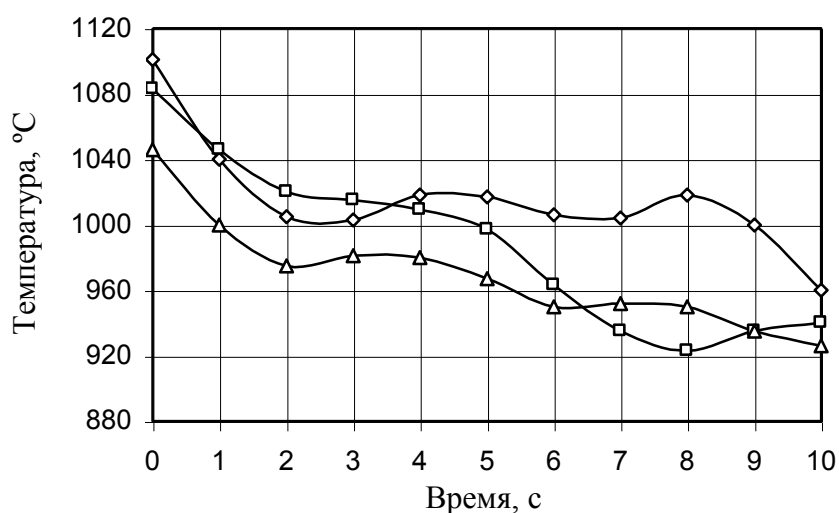


Рис. 46. Кривые охлаждения опытных слитков БрКд1 диаметром 300 мм, отлитых на установке полунепрерывного литья:  $\diamond$  – центр слитка;  $\square$  – половина радиуса;  $\Delta$  – поверхность

Таблица 18

Данные спектрального анализа по содержанию кадмия  
в слитках диаметром 300 мм

Номер слитка	Порядковый номер образца							
	1	2	3	4	5	6	7	8
31	0,900	1,015	1,049	0,914	0,938	0,975	0,994	0,945
41	0,924	0,961	0,985	0,962	1,037	0,970	0,936	0,963
42	1,067	1,074	1,126	1,098	1,042	1,047	1,077	1,101
43	0,943	0,922	1,103	0,957	0,973	0,962	0,955	0,946
61	1,186	1,210	1,199	1,220	1,167	1,212	1,210	1,160
62	1,060	1,147	1,110	1,060	1,165	1,129	1,096	1,154
81	1,004	1,171	1,178	1,087	0,986	1,165	1,055	1,114

Данные химического анализа слитков диаметром 163 мм представлены ниже:

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Содержание Cd, %	0,88	0,94	1,1	1,1	1,0	1,0	0,98	0,94	0,97	0,97

Спектральный анализ слитков диаметром 200 мм представлен в табл. 19 (первая цифра в номере образца означает номер слитка).

Таблица 19

Содержание кадмия в слитке

Номер образца	Номер испытания				
	1	2	3	4	5
1.1	0,9	1,2	1,2	0,9	1,1
1.2	1,1	1,0	0,9	0,8	1,1
1.3	0,9	1,0	0,9	0,8	0,9
1.4	0,9	0,9	0,9	0,9	1,0
2.1	0,9	0,9	1,1	1,0	0,9
2.2	0,9	1,0	0,9	0,9	0,8
2.3	1,0	0,9	1,0	0,8	1,0
2.4	0,9	0,9	0,9	0,8	1,0

Для сравнения определено распределение кадмия в слитке, полученном дополнительным способом, которое представлено ниже:

Номер образца	1	2	3	4	5	6
Содержание Cd, %	1,129	1,161	1,113	1,121	1,189	1,206
Номер образца	7	8	9	10	11	12
Содержание Cd, %	1,123	1,146	1,171	1,119	1,183	1,164

Из приведенных данных видно, что кадмий наиболее равномерно распределен в слитках диаметром 300 мм. Наибольший разброс по сечению слитка в содержании кадмия наблюдается в слитках диаметром 163 мм. Тем не менее он удовлетворяет требованиям ГОСТ 4134-75. Неравномерность распределения составляет в среднем 5...10% (рис. 47).

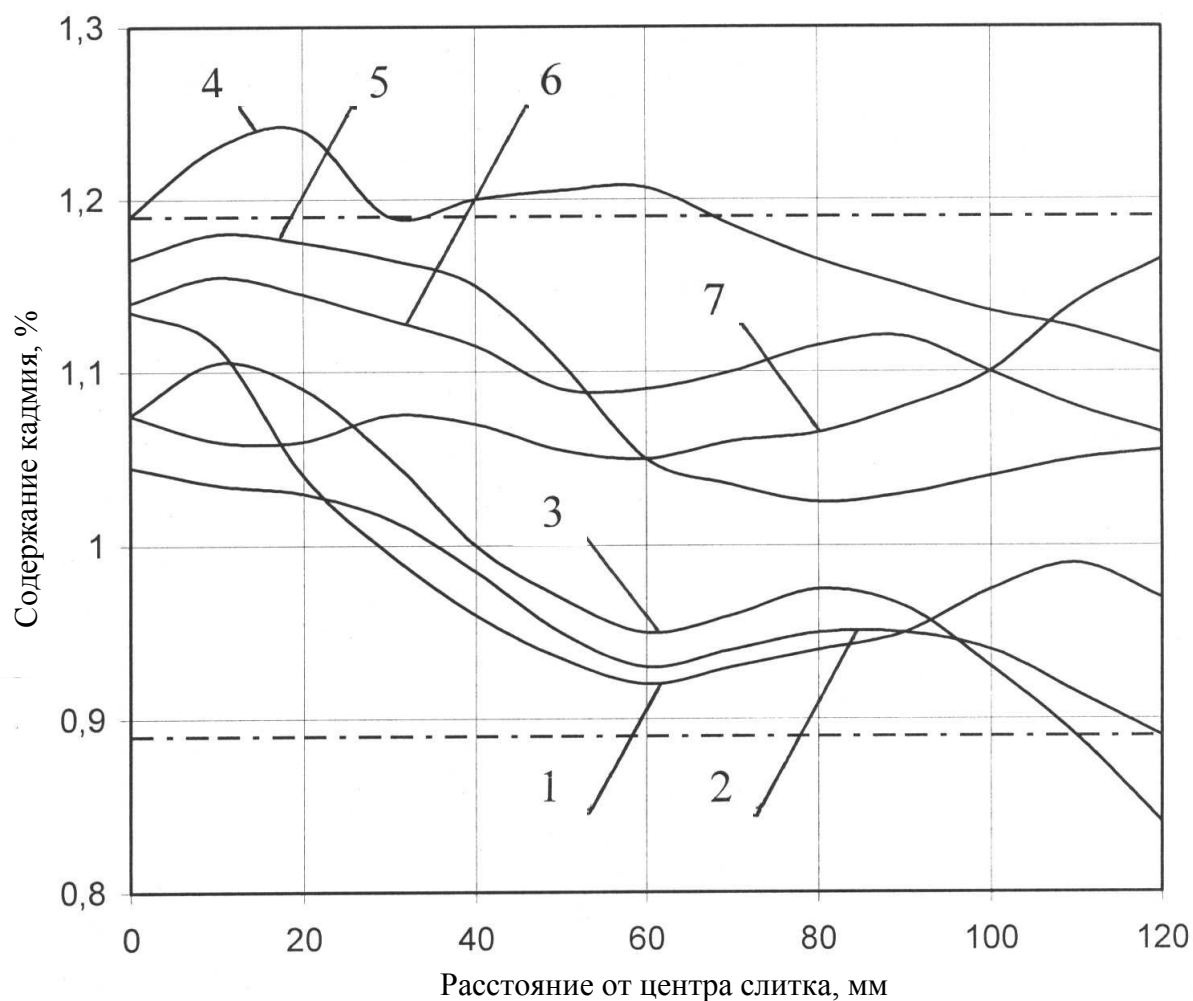


Рис. 47. Распределение кадмия по поперечному сечению слитка диаметром 250 мм: 1, 2, 3, 5, 6, 7 – опытные слитки; 4 – контрольный слиток, отлитый в изложницу

Металлографический анализ проводился на продольных и поперечных темплетах, вырезанных из опытных слитков. Макроструктура опытных слитков существенно отличается от контрольных слитков, отлитых в изложницу (рис. 48 и 49).

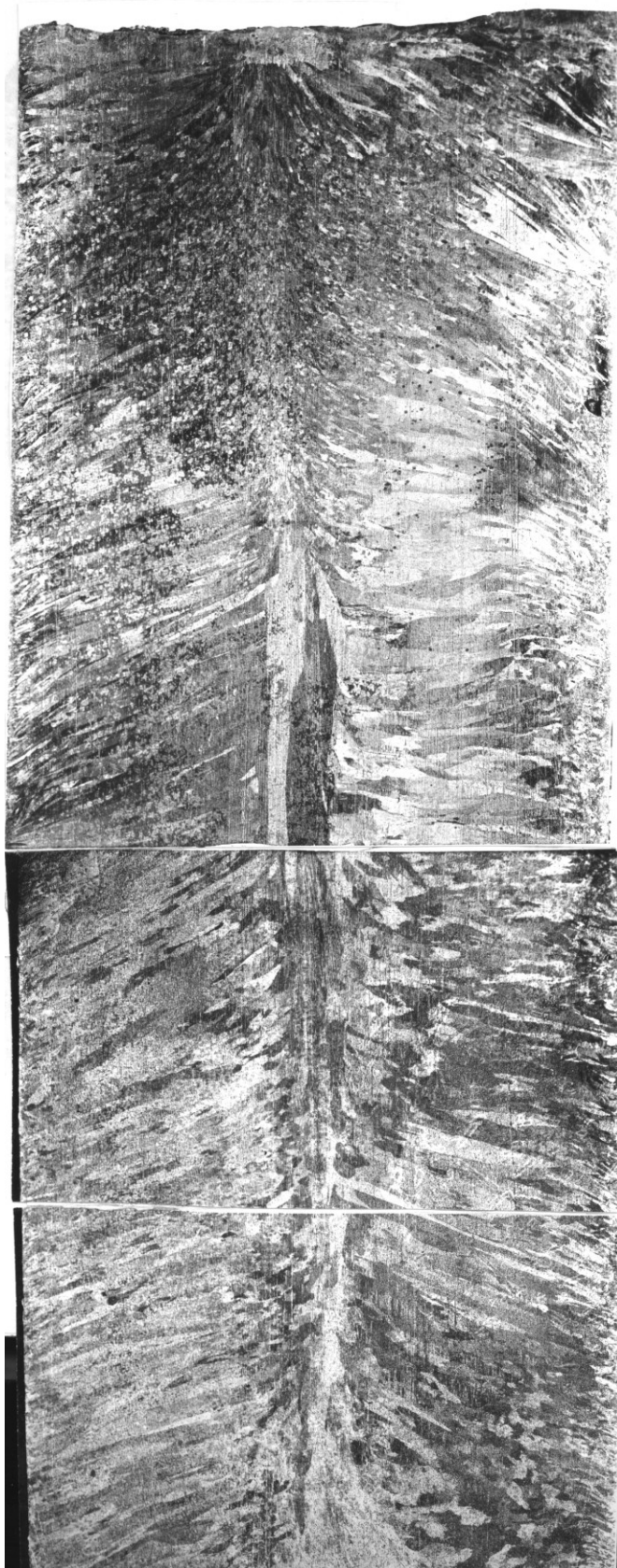
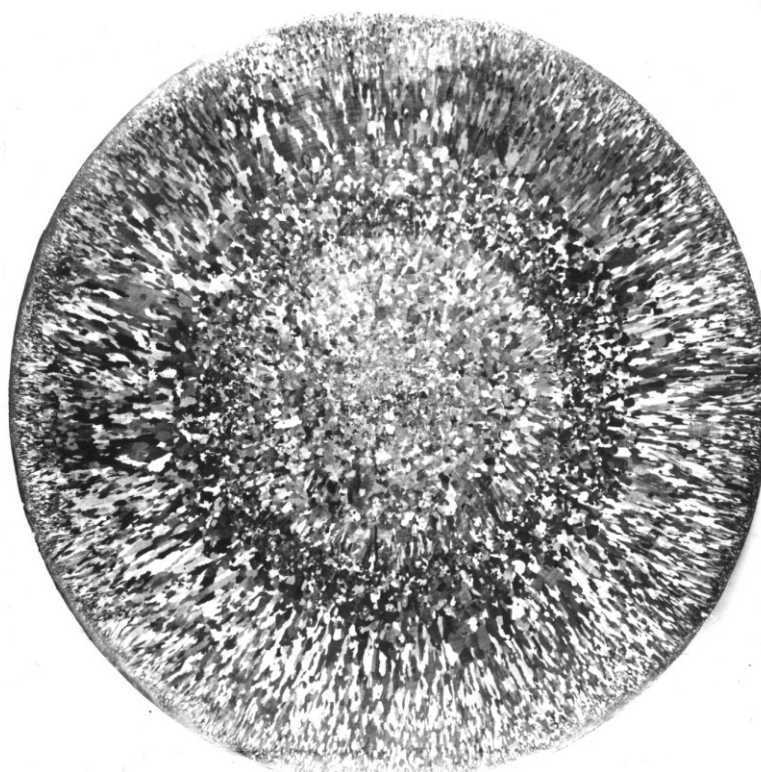
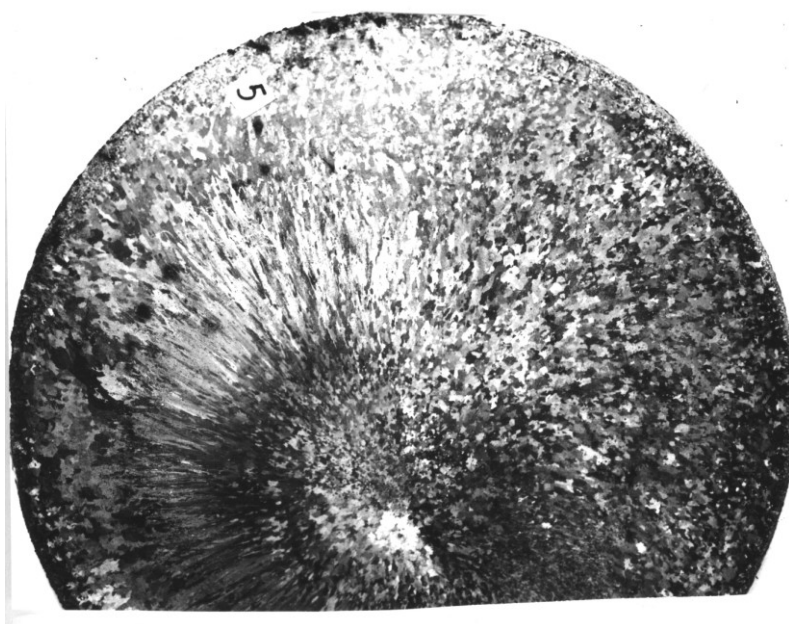


Рис. 48. Продольный темплет опытного слитка диаметром 300 мм из кадмиевой бронзы, отлитого при скорости литья 8,5 м/ч



а

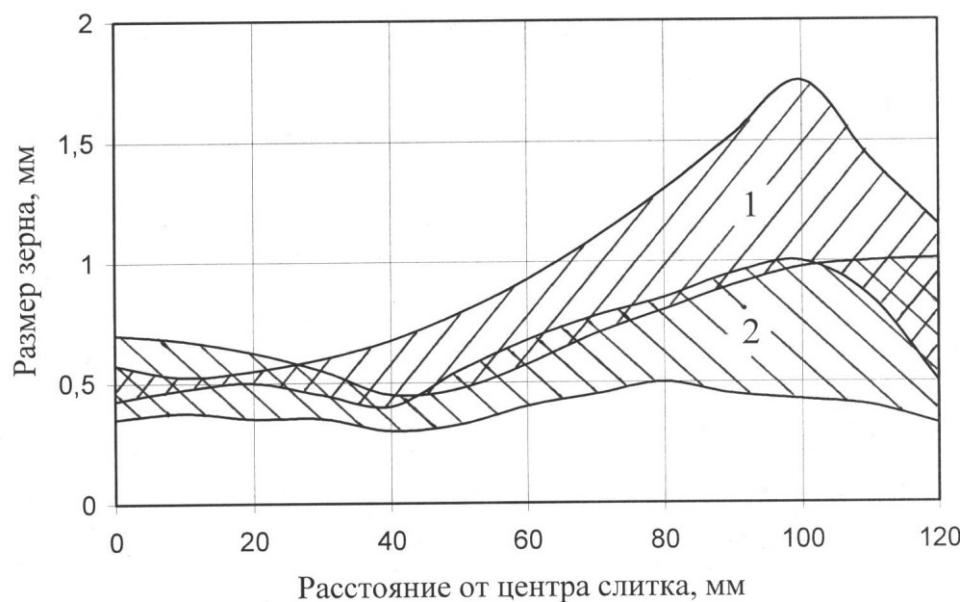


б

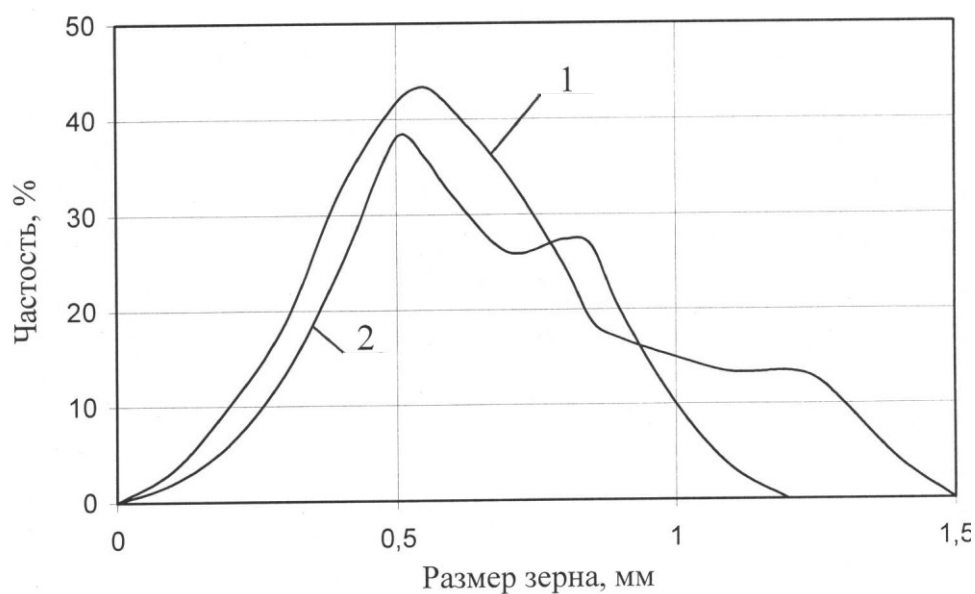
Рис. 49. Макроструктура контрольного (а) и опытного (б) слитков из БрКд1 диаметром 250 мм: а – при скорости литья 5,5 м/ч; б – 8,5 м/ч

Уменьшился размер зерен, центральная часть слитка состоит из мелких зерен, соизмеримых с размером зерен в корковой зоне. Размер зерен в поперечнике мало изменяется по сечению слитка (рис. 50). Иногда на темплетах можно наблюдать зону мелких кристаллов, имеющих форму

круга, а далее к поверхности размер зерен несколько увеличивается и приобретает более вытянутую форму. Причина, очевидно, кроется в суспензирующем эффекте медной оболочки. Если участок ввода проволоки смещен к поверхности слитка, эта зона также смещена. В опытах, где придавали проволоке колебательные движения, этого эффекта не наблюдали, размеры зерен мало отличались.



а

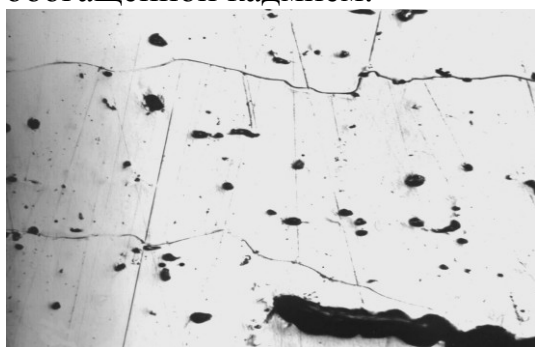


б

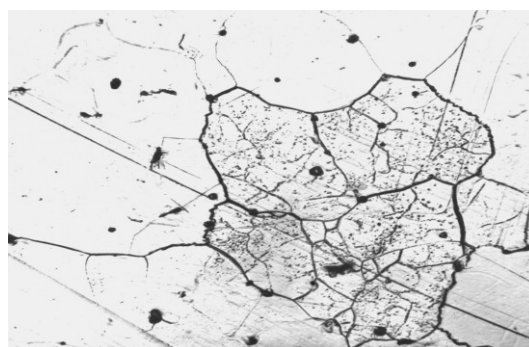
Рис. 50. Размер зерна (а) и частота его распределения (б) в слитке диаметром 250 мм: 1 – секущая по направлению к поверхности; 2 – секущая по окружности



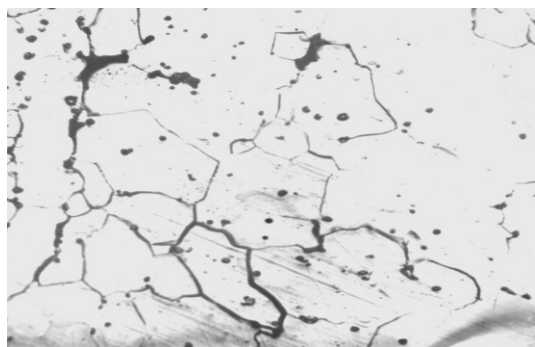
На рис. 51 представлена микроструктура опытных и контрольных слитков. В опытных слитках наблюдалось некоторое измельчение микрозерна, значит можно предположить большее диспергирование фазы, обогащенной кадмием.



а



г



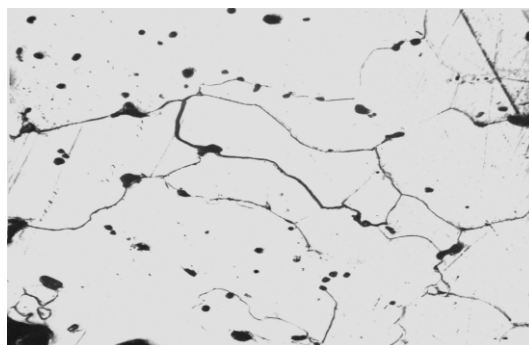
б



д



в



е

Рис. 51. Микроструктура кадмиевой бронзы (х 200): а, в, д – серийная технология; б, г, е – опытная технология; а, б – поверхность слитка; в, г – половина радиуса; д, е – центр

При разработке технологического регламента процесса разлива кадмиевой бронзы на установках полунепрерывного литья необходимо согласование всех параметров – скорости литья, скорости введения биметаллической проволоки, диаметра слитка, размера кадмиевого стержня, толщины медной (или любой другой) оболочки, температуры меди, температуры охлаждающей воды и др. Опыты показали, что

наименьшие потери кадмия и большее усвоение его достигаются при заглублении проволоки до  $0,4...0,8h_{\text{л}}$ , при этом обеспечивается полное расплавление медной оболочки.

Время прохождения проволокой жидкой лунки можно выразить следующим выражением:

$$1,25 \cdot \tau_{\text{пл}}^{\text{Cu}} \leq \tau_{\text{прох}} \leq 2,5 \cdot \tau_{\text{пл}}^{\text{Cu}},$$

где  $\tau_{\text{пл}}^{\text{Cu}}$  – время плавления медной оболочки;  $\tau_{\text{прох}}$  – время прохождения проволокой жидкого ядра слитка.

Графически такое требование представлено на рис. 52. Заштрихованная область характеризует возможные пределы изменения  $\tau_{\text{прох}}$  от  $\tau_{\text{пл}}^{\text{Cu}}$ . Ранее показано, что лимитирующим звеном в процессе взаимодействия проволоки с расплавом является толщина медной оболочки, т. е. она в конечном итоге при прочих равных условиях определяет время закипания кадмия (рис. 53).

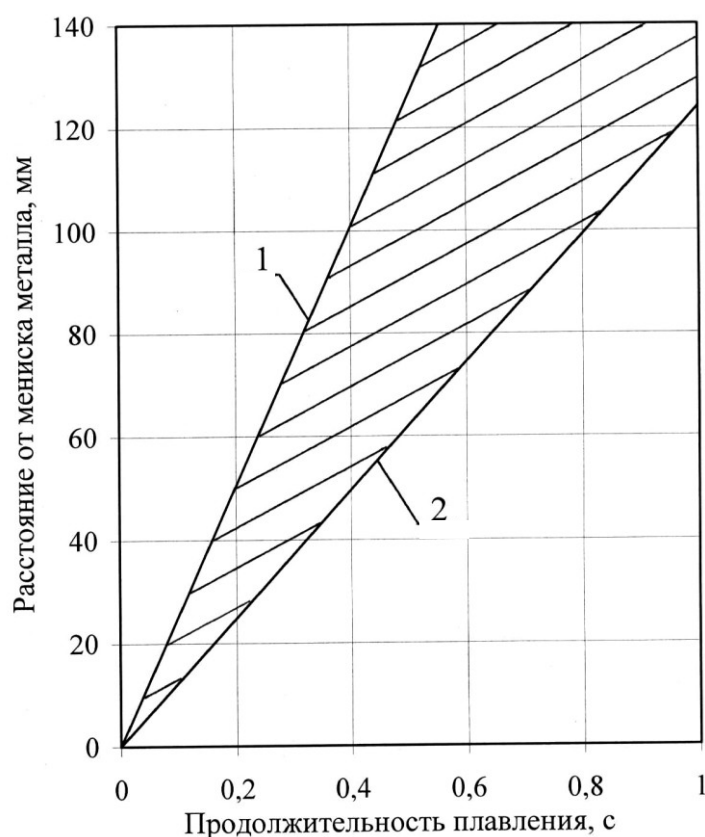


Рис. 52. Возможные пределы времени прохождения проволокой жидкого ядра слитка до ее расплавления: 1 –  $0,4h_{\text{л}}$ ; 2 –  $0,8h_{\text{л}}$

Так, например, увеличение толщины медной оболочки только на 1 мм приведет к росту времени начала закипания кадмия на 60%. В результате необходимо увеличить время нахождения проволоки в расплаве.

Установлено, что оптимальными размерами проволоки следует считать (4...5)х0,5 мм; (5,5...6)х1,0 мм; (6...6,5)х1,2 мм в зависимости от размера слитков. Вместе с тем необходимо учитывать захлаживающее действие, или, как принято говорить, суспензирующий эффект медной оболочки, приводящий к уменьшению глубины лунки (рис. 54) и снижению температуры расплава в жидком ядре слитка. В результате разливка бронзы осуществляется при увеличении скорости литья в среднем на 30%.

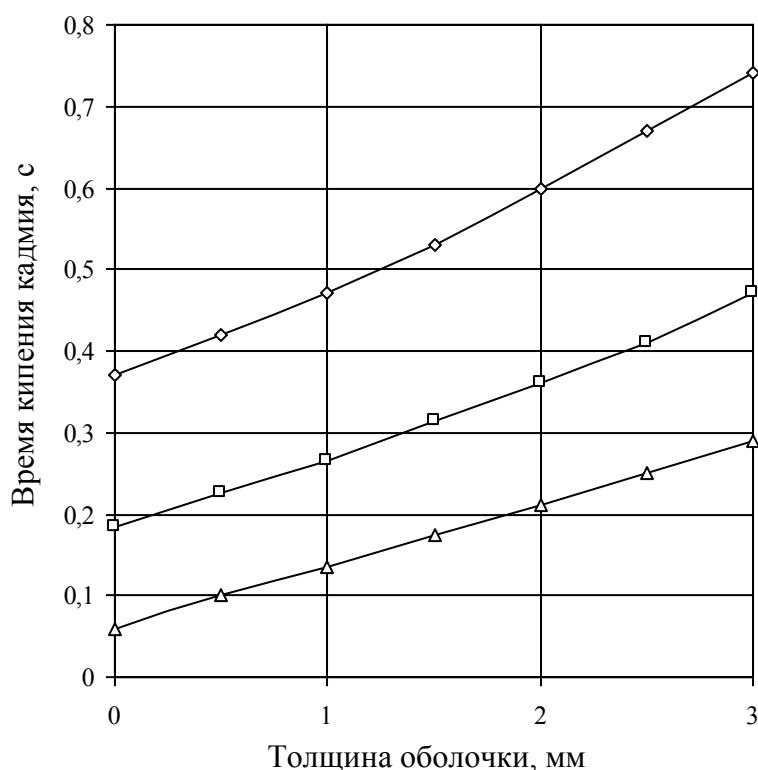


Рис. 53. Влияние толщины медной оболочки на начало парообразования кадмия при диаметре проволоки, мм:  $\diamond$  – 6;  $\square$  – 4;  $\triangle$  – 2

Механические свойства слитков представлены в табл. 20.

Слитки диаметром 163, 250 и 300 мм вначале прессовали, а затем прокатывали. Выявили, что механические свойства удовлетворяют требованиям ТУ 48-08-272-70. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что химическая однородность по содержанию кадмия в пределах зерна значительно выше у слитков с мелкокристаллической структурой, при этом фаза, обогащенная кадмием, расположена по границам зерен, диспергирована и более равномерно распределена во всем объеме сплава [57].

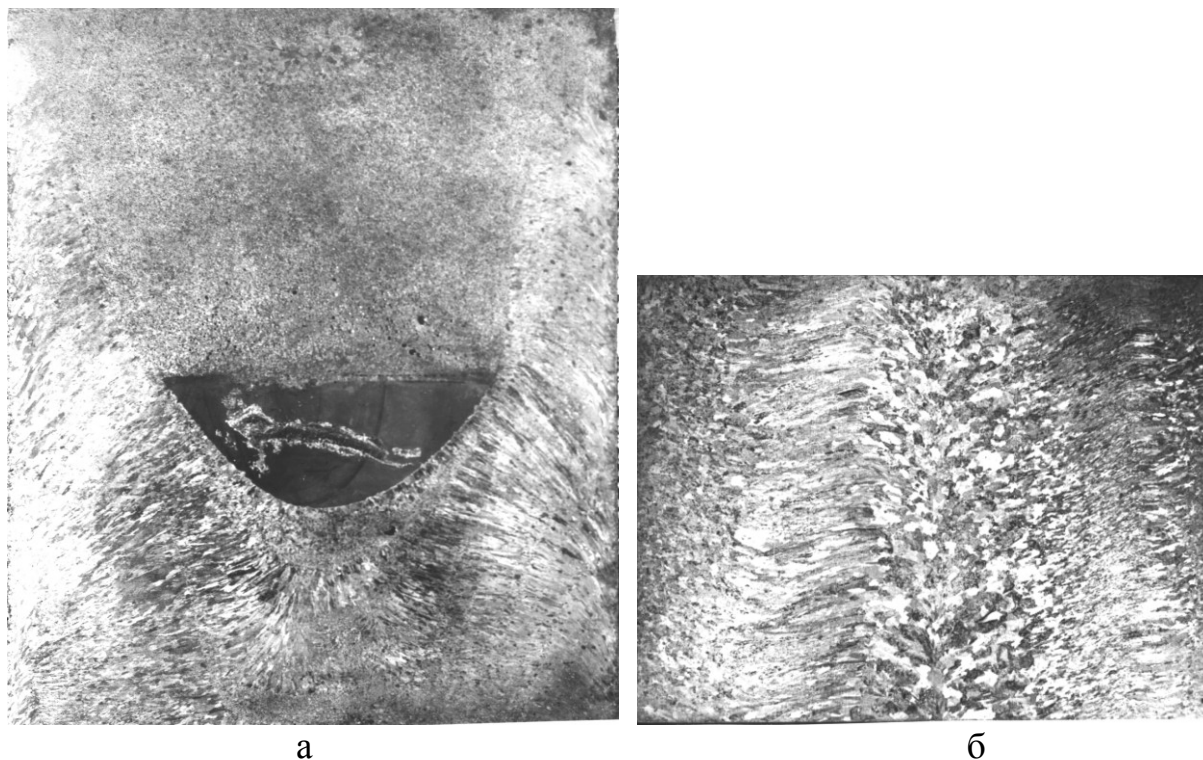


Рис. 54. Глубина лунки (а) и продольный темплет (б) слитка кадмиевой бронзы диаметром 250 мм, отлитого при скорости литья 8,5 м/ч

Таким образом, на основании лабораторных и промышленных исследований сделан вывод о целесообразности внепечного легирования меди легкоплавкими и легколетучими компонентами, а также получения двухкомпонентных сплавов, один из которых имеет температуру плавления ниже температуры плавления основного металла. Разработка технологии суспензионного легирования позволяет существенно экономить остродефицитные и дорогостоящие легирующие компоненты за счет угаров и легирования сплава на нижнем пределе, снижать выброс вредных паров в атмосферу. В этом случае наибольший эффект достигается при разливке сплавов на установках непрерывного литья, так как легко осуществляется переход с одного сплава на другой, не требуется проведение промывных плавов, что особенно важно, если необходимо отлить большое количество малолегированных медных сплавов. При использовании этой технологии существенно (на 20...30%) повышается скорость разливки, улучшается структура (размер зерна уменьшается в 8...10 раз), повышается физическая и химическая однородность.

Таблица 20

## Результаты механических испытаний

Диаметр слитка, мм	Номер образца	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
163	1.1	98	10,0	8,812
	1.2	180	38,0	8,9122
	1.3	170	30,0	8,8697
	1.4	120	24,0	-
	1.5	140	18,0	-
	2.1	220	28,0	8,8839
	2.2	135	18,0	8,9543
	2.3	220	32,0	8,9006
	2.4	195	20,0	-
	2.5	150	10,0	-
250	3.1	160	16,0	-
	3.2	195	14,0	8,9418
	3.3	230	40,0	8,8980
	3.4	235	34,0	-
	3.5	240	54,0	-
300	4.1	200	22,0	8,8960
	4.2	260	28,0	8,9230
	4.3	220	24,0	8,9006
	4.4	170	20,0	-
	4.5	240	36,0	-

Анализ распределения кадмия по поперечному сечению слитка показал, что в опытных слитках подавляется обратная ликвация кадмия. Более того, содержание кадмия в поверхностной зоне слитка несколько ниже, чем в центре. Если учесть, что одной из возможных причин брака по трещинам при прокатке является наличие ликвации, то образование «омедненного» поверхностного слоя должно благоприятно сказаться на этом виде пластической обработки. К тому же в опытных слитках обнаруживается тенденция к измельчению зерна и однородности структуры (зона столбчатых кристаллов отсутствует).

Следует также учесть, что процесс суспензионного легирования поддается автоматизации и можно свести к минимуму нахождение человека в экологически опасной зоне.

## 2.8. Особенности деформации кадмия и кадмиевой бронзы

Выполненный литературный обзор показал, что имеющиеся данные о механических свойствах кадмия крайне ограничены, что объясняется тем, что в чистом виде кадмий в технике практически не применяется. Вместе с тем при разработке новых технологий ввода кадмия в расплав необходимо обладать сведениями о деформируемости этого материала.

Основной технологической характеристикой материала в обработке давлением является сопротивление деформации. Температура рекристаллизации кадмия ниже комнатной, поэтому деформация в этих условиях для него оказывается горячей. Как известно, сопротивление горячей деформации является трехпараметрической функцией степени, скорости деформации, а также температуры.

Сопротивление деформации кадмия изучали на образцах, вырезанных из плоского слитка кадмия марки КД0 стандартной поставки. Габариты образца в форме, приближенной к форме куба, составляли 26x23x25 мм. Контактные поверхности образца смазывали консистентной смазкой с добавкой графита. Осадку выполняли на шлифованных бойках испытательного пресса, развивающего максимальное усилие 500 кН. Силу деформации определяли по показаниям динамометра, высоту образцов измеряли ходографом. Температуру в опытах поддерживали на уровне 20°C, скорость деформации в интервале 0,01...0,02 с<sup>-1</sup>.

Результаты расчетов сопротивления деформации  $\sigma_s$ , полученные на основании опытов, представлены на рис. 55, где  $\varepsilon$  – относительное обжатие, выраженное в процентах.

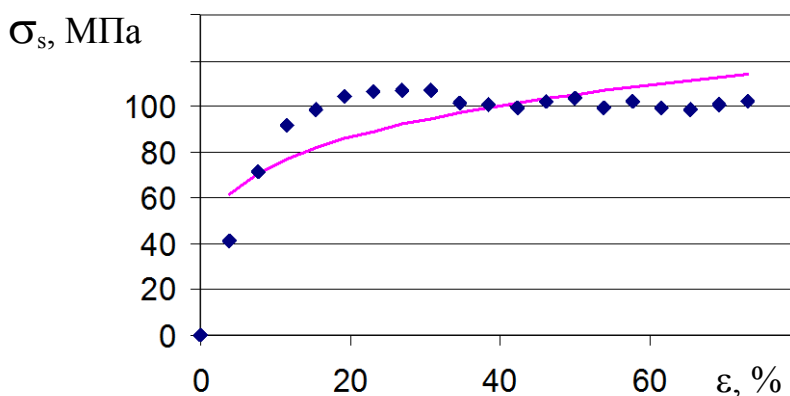


Рис. 55. Сопротивление деформации литого кадмия при статическом нагружении кубических образцов:  $\blacklozenge$  – опытные данные; — — по уравнению регрессии

Затухание темпа прироста сопротивления деформации объясняется идущими в металле процессами рекристаллизации, опережающими процесс нагартовки при малых скоростях нагружения.

Результаты опытов аппроксимированы функцией

$$\sigma_s = 10 + 37,36\varepsilon^{0,239}.$$

Коэффициент парной корреляции линеаризованных зависимостей составил величину 0,73, что говорит о приближенном характере аппроксимации, это видно и при сравнении графиков стохастических зависимостей.

Кадмиевая бронза (в зарубежной терминологии – кадмиевая медь [61]) обладает особым поведением окисленных поверхностных слоев. Кадмий, как легкоплавкий металл, выступая в качестве припоя, при высоких температурах горячей обработки «приклеивает» окалину к поверхности заготовок, поэтому режимы гидросбива окалины, характерные для обработки медных слитков, для кадмиевой бронзы становятся неприменимыми.

Сопротивление деформации кадмиевой бронзы в горячем состоянии зависит от скорости деформации и температуры и описывается возрастающими кривыми в функции степени деформации (рис. 56).

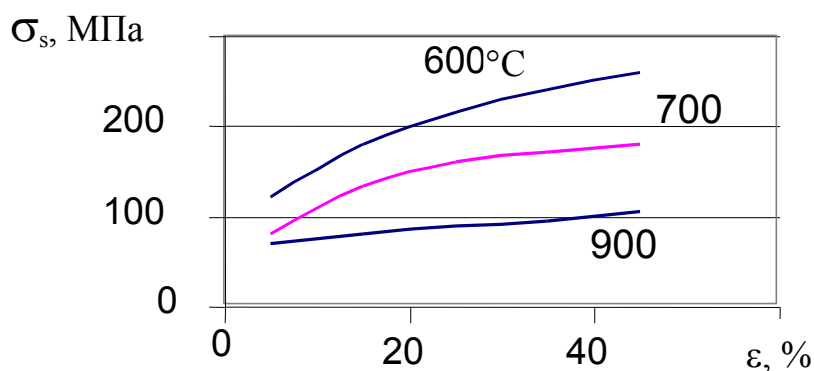


Рис. 56. Сопротивление деформации бронзы БрКд1 при повышенных температурах и скорости деформации  $10 \text{ с}^{-1}$

При горячей обработке кадмиевой бронзы коэффициенты трения оказываются ниже, чем при обработке меди, что следует учитывать при калибровке валков прокатных станов. Объясняется это смазочным эффектом, который создается легкоплавким кадмием на контактной поверхности с инструментом.

Особенностью кадмиевой бронзы является невозможность сортовой прокатки без предварительного горячего прессования исходного слитка. Многочисленные работы, выполненные отечественными и зарубежными исследователями, например изложенные в монографии [59], показали, что пластичности литого металла крупногабаритного слитка явно недостаточно, чтобы выдержать жесткие схемы напряженного состояния, характерные для сортовой прокатки.

Это объясняется тем, что по границам зерен кадмиевой бронзы имеются выделения эвтектики с большим содержанием кадмия. Благодаря своей легкоплавкости, кадмий провоцирует перегрев этой эвтектики при нагреве перед горячей деформацией, из-за чего происходит межзеренное

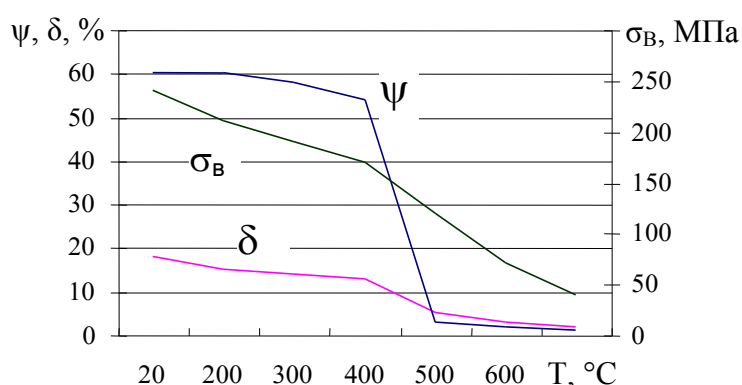


Рис.57. Характеристики кадмиевой бронзы в литом состоянии при повышенных температурах [9]

разрушение металла. Сказанное поясняется графиками рис. 57.

Из них видно, что при нагреве литой кадмиевой бронзы одновременно с показателем прочности снижаются все характеристики пластичности. При этом в холодном состоянии пластичность сплава является удовлетворительной.

Ниже приводятся уравнения регрессии для определения сопротивления деформации кадмиевой бронзы в холодном состоянии (аппроксимация авторская, точность 5%):

$$\sigma_s = 80 + 39,18 \varepsilon_{\%}^{0,554};$$

$$\sigma_s = 80 + 380 \varepsilon^{0,387},$$

где в первом уравнении  $\varepsilon_{\%}$  является относительным обжатием, а во втором  $\varepsilon$  представляет собой логарифмическую деформацию.



По данным справочника [7] со ссылкой на книгу [4], зависимости временного сопротивления меди и кадмиевой бронзы от степени деформации выглядят как графики линейной функции (рис. 58). Последнее обстоятельство трактуется как способность кадмиевой бронзы воспринимать пластическую деформацию без потери темпа упрочнения.

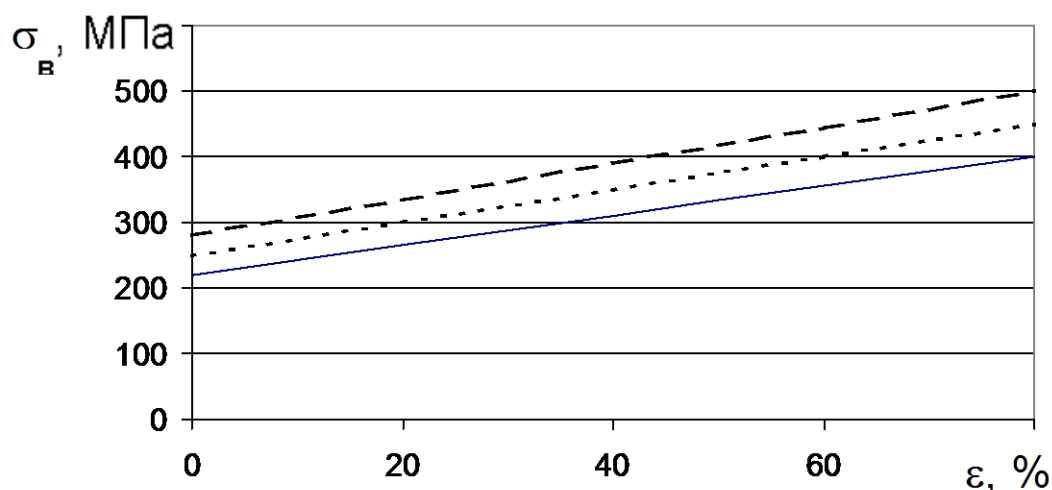


Рис.58. Зависимость временного сопротивления меди и кадмиевой бронзы от относительного обжатия: - - - - Cu+1,2%Cd; ..... – Cu+0,6%Cd; — — — — Cu

Горячая деформация кадмиевой бронзы производится при температурах 780...800°C; для снижения нагрузок, действующих на инструмент и оборудование, в некоторых случаях температуру повышают до 850°C, но при этом возрастает опасность повышенного окалинообразования. Для его уменьшения интервал обработки сдвигают в сторону меньших температур (750...780°C).

Во второй половине прошлого века большие надежды возлагались на реализацию процесса сортовой прокатки кадмиевой бронзы, как процесса, удешевляющего технологию производства полуфабрикатов круглого, прямоугольного, трапецидального поперечного сечения. Однако при переходе заводов по обработке цветных металлов на малотоннажную продукцию выяснилось, что процесс прессования позволяет изготавливать изделия из кадмиевой бронзы с меньшими затратами, чем сортовая прокатка. Такой вывод был сделан, несмотря на повышенные отходы металла и невысокую производительность, характерные для процесса прессования. В связи с изложенным основным процессом горячей деформации для кадмиевой бронзы на сегодняшний день является прессование.

В случае осуществления холодной деформации рекомендуемые суммарные обжатия составляют до 48 %, что позволяет устранить поверхностные дефекты глубиной 0,03...0,10 мм полностью и частично устранить дефекты глубиной 0,4...0,5 мм.

На рис. 59 отображена зависимость твердости по Бринеллю от температуры отжига для кадмиевой бронзы при первоначальной нагартовке материала до 120 НВ. Из рисунка видно, что значимое изменение твердости происходит при температуре 350°C.

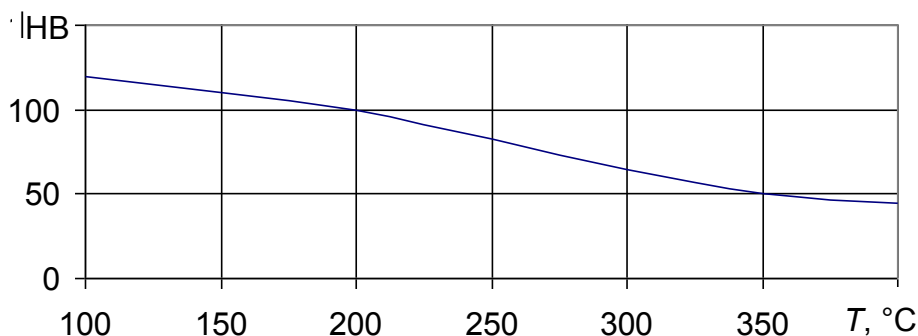


Рис. 59. Зависимость твердости по Бринеллю от температуры отжига для кадмиевой бронзы [61]

Особенности обработки давлением полуфабрикатов из кадмиевой бронзы часто связаны с определенной формой этих полуфабрикатов. Так, большая часть номенклатуры изделий – это профили трапециевидного поперечного сечения, являющиеся заготовками для изготовления коллекторных полос электрических машин [62]. Форма поперечного сечения такой пластины показана на рис. 60, а месторасположение этих пластин в электрической машине – на рис. 61.

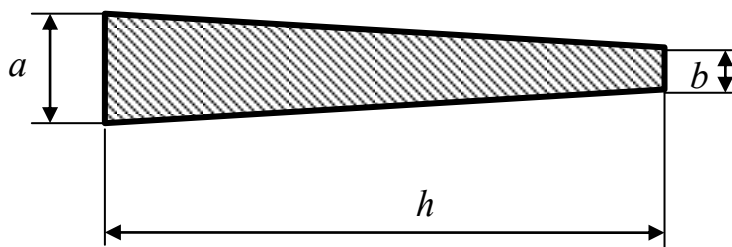


Рис. 60. Поперечное сечение коллекторной полосы с характерными размерами

Технологическая схема производства коллекторных полос представляет собой последовательность операций литья заготовки и ее

горячей и холодной деформации. Основной сложностью производства является малая пластичность крупногабаритных слитков литой кадмиевой бронзы в горячем состоянии, что приводит к необходимости осуществлять этот вид деформации в условиях действия сжимающих повышенных напряжений. Режимы холодной деформации назначаются с учетом формы получаемого профиля.

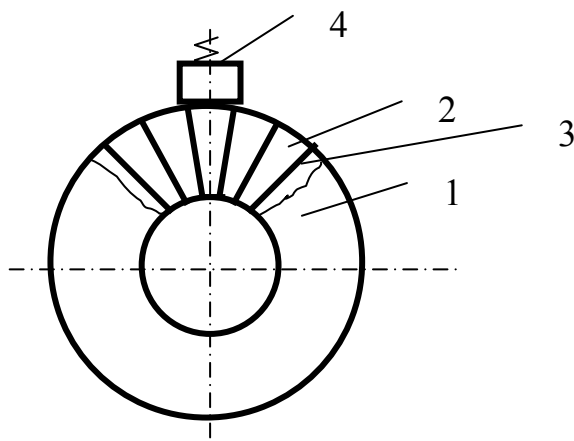


Рис. 61. Схема коллектора электрической машины постоянного тока (генератора, двигателя): 1 – коллектор; 2 – коллекторная пластина, например из кадмиевой бронзы; 3 – электроизоляционная прокладка; 4 – токосъемная или токоподводящая щетка

В области холодной деформации имеются следующие варианты осуществления операций. Применение методов холодной прокатки требует использования прокатных станов с наклоняемыми (перекашиваемыми) валками либо использования валков с конусностью, соответствующей углу трапецеидального профиля. Иногда эти два метода получения трапецеидального профиля используют совместно.

ВНИИМЕТМАШ выдано а.с. СССР №185322 [76] на прокатную клетку для прокатки полосы, предназначенную для деформации трапецеидального профиля в широком сортаменте (рис. 62). Валки клетки с подушками размещены в кассетах, снабженных поворотными в плоскости валка сегментами и механизмами поворота реечного типа с общим приводом. Последний обеспечивает совместный и отдельный поворот валков, например с помощью червячной муфты. Применение клетки позволяет переводить прокатку с одного типоразмера полос на другой без смены валков.

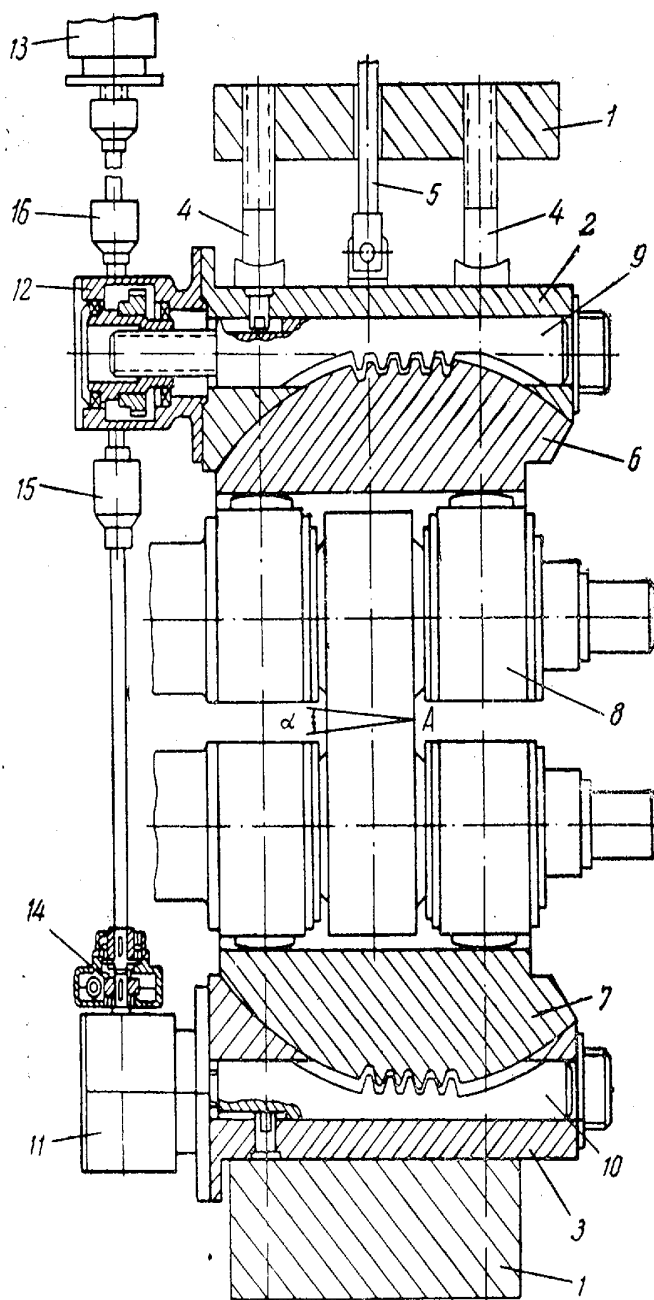


Рис. 62. Схема прокатного стана конструкции ВНИИМЕТМАШ для прокатки трапецеидальных полос: 1 – станина; 2 и 3 – кассеты; 4 – нажимные винты; 5 – уравнивающее устройство; 6 и 7 – зубчатые сегменты; 8 – валки; 9 и 10 – зубчатые рейки; 11 и 12 – червячно-цилиндрические редукторы; 13 – электродвигатель; 14 – червячная муфта; 15 и 16 – шпиндели

Уральскому политехническому институту (УПИ) и Каменск-Уральскому заводу по обработке цветных металлов выдано а.с.СССР №1142188 [77] на валковый узел для прокатки трапецеидального профиля, как правило из кадмиевой бронзы.

В соответствии с этим изобретением в прокатном стане используются два вала (рис. 63), один из которых имеет гребень, а второй – оппозитно расположенный ручей. Образующие гребня и ручья конгруэнтны (совпадают при наложении) и выполнены по параболам второго порядка с осями, ортогональными относительно осей валков. Оси

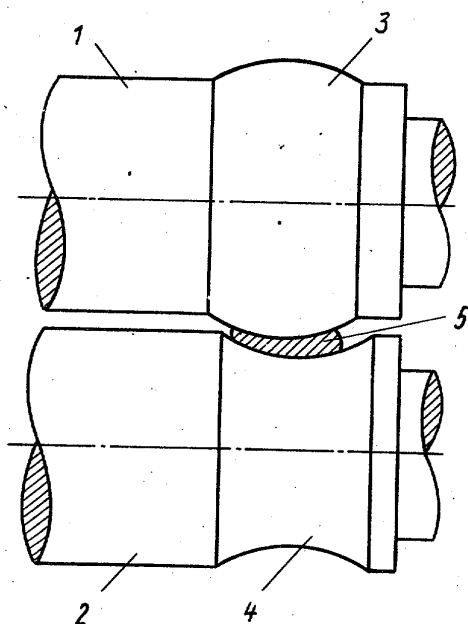


Рис.63. Схема валкового узла для прокатки трапецеидальных полос из кадмиевой бронзы конструкции УПИ и Каменск-Уральского завода ОЦМ по а.с.СССР №1142188: 1 и 2 – валки; 3 – гребень; 4 – ручей; 5 – трапецеидальная полоса

парабол смещены относительно друг друга (рис. 64), что позволяет получить при прокатке профиль, имеющий различную толщину по ширине, т.е. трапецеидальный профиль.

Каждая из образующих гребня и ручья может быть выполнена в виде параболического отрезка, симметричного относительно оси параболы, что используется при прокатке полос значительной ширины. В другом варианте каждая из образующих гребня и ручья выполнена в виде параболического отрезка, несимметричного относительно оси параболы, что используется при прокатке полос малой ширины.

На прокатном валке может быть расположено несколько комплектов гребней и ручьев различной кривизны. Настройку валковой клетки

производят с помощью нажимного механизма и устройства осевой регулировки положения валков. Один из валков смещают вдоль его оси на заданную величину, формируя тем самым необходимую величину клиновидности полосы. После прокатки полосу подвергают чистовому волочению с целью исправления кривизны.

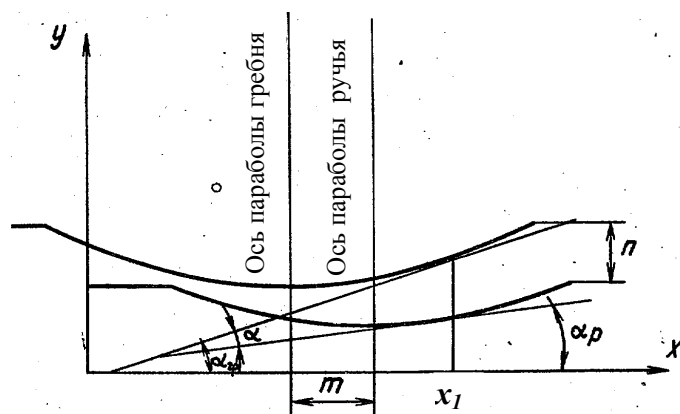


Рис.64. Схема настройки валкового узла для прокатки трапецеидальных полос из кадмиевой бронзы конструкции УПИ и Каменск-Уральского завода ОЦМ по а.с.СССР №1142188:  $m$  – величина смещения конгруэнтных парабол

Уральскому политехническому институту (УПИ) выдано а.с.СССР №910270 [78] на роликовую волоку для производства прямоугольных и трапецеидальных профилей.

Роликовая волока (рис. 65) содержит два боковых ролика 1 и 2, а также два кромочных ролика 3, расположенных консольно в корпусе 4 и не связанных между собой. Цапфа бокового ролика 1 установлена в подшипниках 5, охватываемых эксцентриковой втулкой 6. Наружная поверхность эксцентриковой втулки выполнена конической формы. Цапфа бокового ролика 2 помещена в подшипники 7, которые охватывает эксцентриковая втулка 8 с цилиндрической наружной поверхностью. Цапфы кромочных роликов 3 помещены в эксцентриковые вкладыши 9, одновременно играющие роль подшипников скольжения.

Кромочные ролики могут перемещаться в осевом направлении. Они имеют скошенные торцовые поверхности и закреплены на валу 10. Каждый кромочный ролик 3 снабжен механизмом поворота и фиксации в виде штурвала 11, посаженного на хвостовик 12 вала 10. Для фиксации угла поворота кромочного ролика на штурвале выполнены отверстия 14, через одно из которых проходит стопорный винт 13. Корпус 4 выполнен разъемным в плоскости осей боковых роликов.

Для получения заданного угла трапеции с помощью нажимного устройства устанавливают угол наклона бокового ролика 1. Для этого при помощи вставленных в несквозные отверстия 16 воротков вывертывают кольцо 15, которое, воздействуя на крышку 17, перемещает ее и связанную с ней эксцентриковую втулку 6. Втулка выходит из гнезда корпуса 4.

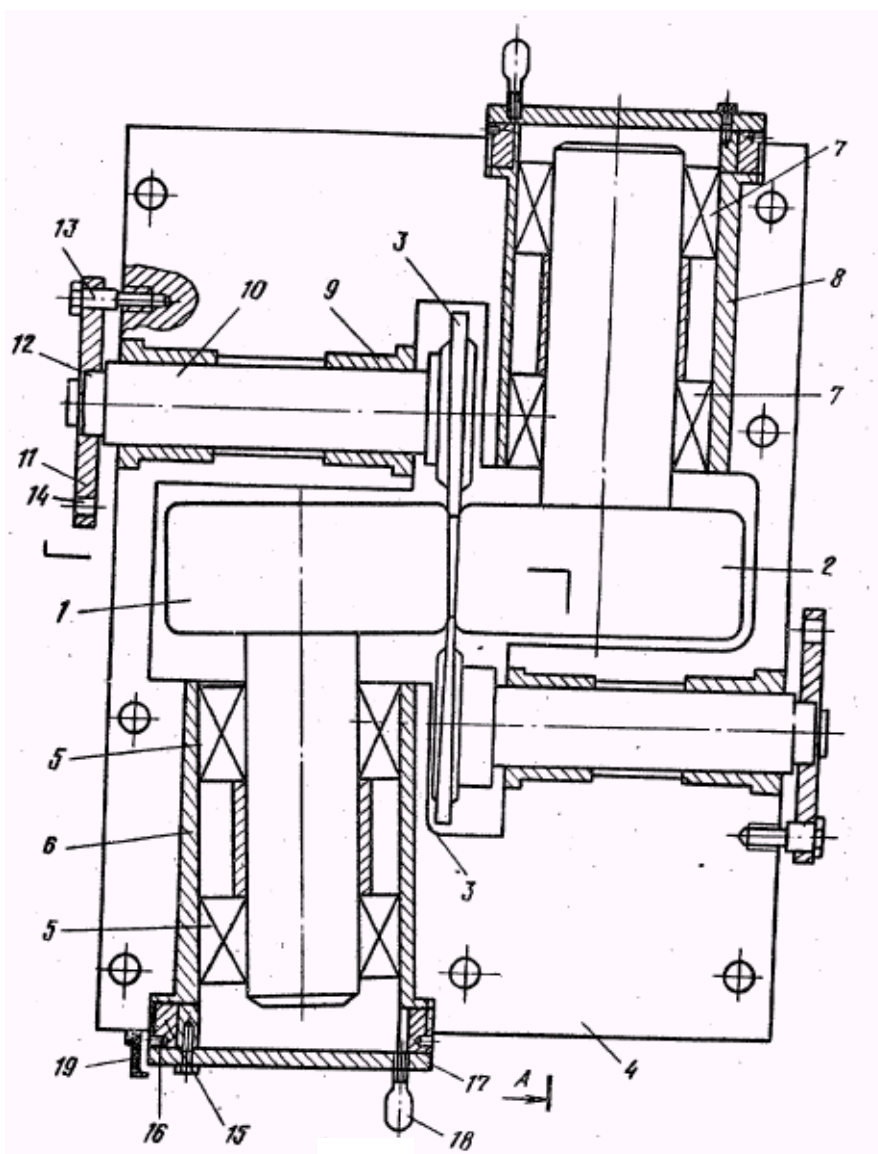


Рис.65. Роликовая волока для производства трапецеидальных полос из кадмиевой бронзы конструкции УПИ по а.с.СССР №910270

При помощи рукоятки 18 ее поворачивают на необходимый угол наклона оси бокового ролика 1 и соответственно угол трапецеидального профиля. Об угле наклона судят по указателю 19 и лимбу на наружном торце крышки 17. Втулку 6 стопорят в гнезде корпуса заворачиванием кольца 15. При помощи нажимного устройства эксцентрикового типа

устанавливают угол наклона бокового ролика 2 и необходимый зазор между роликами, обеспечивая получение изделий требуемой толщины.

Для получения контролируемого размера по ширине профиля используют кромочные ролики 3.

При одном комплекте роликов конструкция роликового волочильного инструмента позволяет получать непрерывный ряд типоразмеров коллекторных полос, изготовленных, например, из кадмиевой бронзы.

<sup>1</sup> Специальная конструкция нажимного устройства роликовой волоки для волочения трапециевидных профилей (рис. 66) создана в Уральском политехническом институте и описана в а.с. СССР №835553 [79].

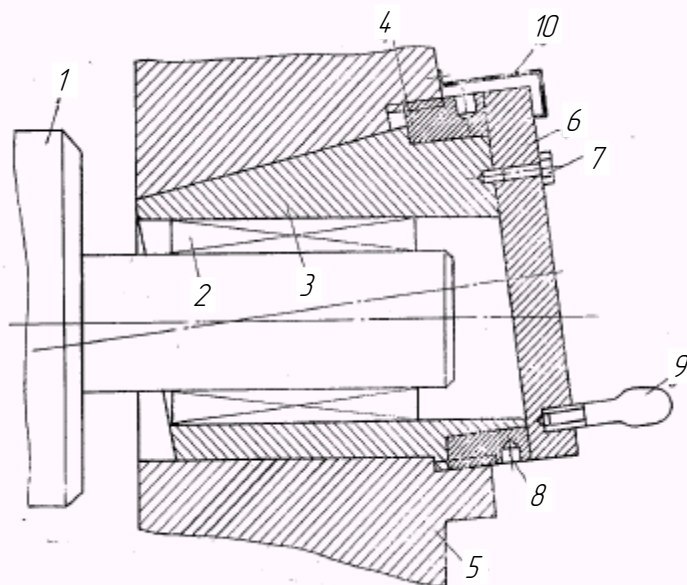


Рис.66. Нажимное устройство роликовой волоки для производства трапециевидных полос из кадмиевой бронзы конструкции УПИ по а.с. СССР № 835553

Деформирующий ролик 1 размещается цапфой в подшипнике 2. Наружное кольцо подшипника 2 установлено в отверстии эксцентриковой втулки 3. Наружная поверхность эксцентриковой втулки 3 выполнена конической, причем ось симметрии усеченного прямого кругового конуса наклонена к оси цилиндрической внутренней полости, т.е. к оси вращения ролика.

Механизм фиксации эксцентриковой втулки состоит из кольца 4, на части его наружной поверхности выполнена резьба, при помощи которой кольцо крепится к телу станины 5. Кольцо 4 упирается одним из торцов в буртик кольцевой расточки эксцентриковой втулки 3. Другим торцом кольцо упирается в крышку 6, которая скреплена с эксцентриковой втулкой болтами 7. На наружной поверхности кольца 4 выполнены отверстия 8. Крышка 6 снабжена рукояткой 9. В теле станины закреплен



указатель 10 со стрелкой, показывающей угол поворота эксцентриковой втулки 3 и угол наклона ролика 1.

При работе устройства вывертывают кольцо 4 при помощи вставленных в сквозные отверстия 8 воротков. Кольцо 4 перемещает крышку 6 и связанную с ней эксцентриковую втулку на необходимый угол. При этом изменяются угол наклона ролика 1 и угол трапецеидального профиля. Об угле наклона судят по указателю и лимбу. После установки необходимого угла заворачиванием кольца 4 стопорят эксцентриковую втулку 3 в теле станины и осуществляют процесс волочения. При необходимости волочения профиля с другим углом трапеции с помощью нажимного устройства изменяют угол установки ролика.

### 3. ЛИТЬЕ И ОБРАБОТКА БЕРИЛЛИЕВЫХ БРОНЗ

Благодаря уникальному сочетанию эксплуатационных свойств – высокой прочности, пластичности и упругости, а также коррозионной устойчивости – обусловлено применение изделий из бериллиевых бронз во многих отраслях промышленности. Полуфабрикат из бериллиевой бронзы в закаленном и деформированном состоянии методами штамповки можно превратить в изделие самой сложной формы – пружинный контакт, разъем, мембрану. На свойства медно–бериллиевых сплавов в первую очередь оказывает влияние содержание бериллия в сплаве. По Г. Мазингу и О. Далю [8] оптимальное сочетание механических, а значит, и эксплуатационных свойств достигается в случае содержания бериллия 2...2,5%. При таком содержании бериллия наблюдается выделение  $\gamma$ -фазы и вследствие ликвации скопление ее в поверхностных слоях слитка. Такая структурная неоднородность оказывает существенное влияние на свойства изделий, получаемых после термообработки.

#### 3. 1. Исследование существующей технологии литья слитков сплава БрБ2

В настоящее время слитки сплава марки БрБ2 диаметром 163 мм отливаются полунепрерывным способом литья в медный водоохлаждаемый кристаллизатор. Как было описано ранее, при литье слитков бериллиевой бронзы по традиционной технологии наблюдается неравномерное распределение  $\gamma$ -фазы, обогащенной бериллием. Причем размер  $\gamma$ -фазы, получаемый при литье слитков по действующей технологии, нежелателен для последующей пластической деформации (рис. 67). Избыточная  $\gamma$ -фаза при последующей деформации вытягивается в направлении волочения, образуя строчку размером до 0,36 мм, которая в свою очередь обуславливает анизотропию свойств в изделиях, а также повышенную склонность к растрескиванию изделий из бериллиевой бронзы.

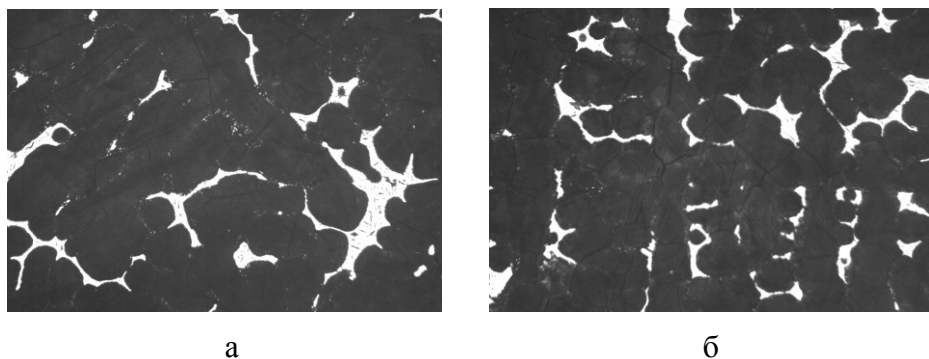


Рис. 67. Микроструктура слитков бериллиевой бронзы (x200): а – поверхность слитка; б - центр

Исследование существующей технологии показало, что получение полуфабрикатов из слитков сплава БрБ2, отлитых полунепрерывным способом литья, без строчечного распределения  $\gamma$ -фазы возможно только при содержании бериллия не более 1,8%. Согласно ГОСТ 18175-78 [14] это нижний предел содержания бериллия, при этом механические свойства прутков и проволоки с таким содержанием бериллия значительно ниже. В связи с этим актуальной задачей является получение слитков сплава марки БрБ2 с равномерным распределением  $\gamma$ -фазы по сечению слитка. Для исследования равномерности распределения и размера  $\gamma$ -фазы отлиты слитки бериллиевой бронзы диаметром 163 мм по действующей технологии с различным содержанием бериллия.

Для определения распределения бериллия по сечению отлитых слитков производился отбор проб на токарном станке по схеме, представленной на рис. 68.

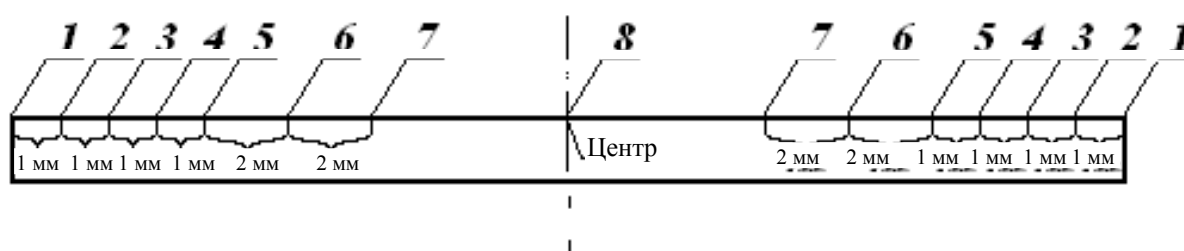


Рис. 68. Схема отбора проб по сечению слитка: 1...8 – номера проб, отобранных на указанном расстоянии

Результаты определения содержания бериллия, в указанных на рис. 68 пробах, представлены в табл. 21.

Таблица 21  
Содержание бериллия по сечению слитка, мас. %

Номер плавки	Расчетное содержание	Номер пробы							
		1	2	3	4	5	6	7	8
1	1,7	2,38	1,93	1,80	1,76	1,73	1,73	1,73	1,72
2	1,9	2,25	1,98	1,88	1,84	1,85	1,84	1,84	1,84
3	2,0	2,48	2,10	1,99	2,00	1,96	1,97	1,97	1,97
4	2,2	2,68	2,20	2,20	2,22	2,20	2,20	2,18	2,18

Распределение бериллия (табл. 21) по сечению слитка неравномерно. Поверхностный слой глубиной до 3 мм обогащен бериллием, а содержание бериллия в этом слое очень часто больше, чем это допускается по ГОСТ 18175-78 [14]. В связи с этим при производстве полуфабрикатов из слитков сплава БрБ2 приходится снимать поверхностный слой на глубину 4...5 мм, а также проводить длительный гомогенизационный отжиг с целью измельчения  $\gamma$ -фазы и более равномерного ее распределения по сечению слитка.

Для исследования влияния длительной гомогенизации с последующей закалкой на наличие и характер распределения  $\gamma$ -фазы в слитках бериллиевой бронзы слитки второй, третьей и четвертой плавки (с высоким содержанием бериллия) были разрезаны на четыре части, каждая длиной 700 мм. Каждая часть была подвергнута гомогенизации при температуре 780°C в течение 12, 24, 36 или 56 ч в электропечи ЦЭП-286.

После заданного времени выдержки при данной температуре слитки были охлаждены в воде. Поверхность охлажденных слитков была неровная и сильно покоробленная. Все слитки после гомогенизации были обточены по диаметру на 4...5 мм с целью снятия слоя, обогащенного бериллием, и прокатаны на прутки диаметром 25 мм. Затем были вырезаны продольные темплеты для исследования микроструктуры образцов. Для выявления зёрненной структуры поверхность шлифов обрабатывалась травителем. В качестве травителя применялся реактив состава  $K_2Cr_2O_7:H_2SO_4:NaCl$  в соотношении 1:1,5:2.

На рис. 69 приведена микроструктура катаных заготовок из бериллиевой бронзы марки БрБ2 с различным содержанием бериллия. Из рис. 68 видно, что полуфабрикаты, не подвергавшиеся гомогенизации, имеют ярко выраженное строчечное распределение  $\gamma$ -фазы. Эффективность гомогенизации сказывается лишь для слитков, содержание бериллия в которых составляет 1,9%. Для полуфабриката, полученного из слитка бериллиевой бронзы с содержанием бериллия 2,0 %, только лишь выдержка в течение 56 ч при температуре 780°C оказалась достаточной для полного прохождения процесса гомогенизации. Такой режим гомогенизации для катаных прутков, полученных из слитка с содержанием бериллия 2,2%, не является эффективным. Ярко выраженное строчечное расположение  $\gamma$ -фазы в этих прутках остается даже после гомогенизационного отжига в течение 56 часов.

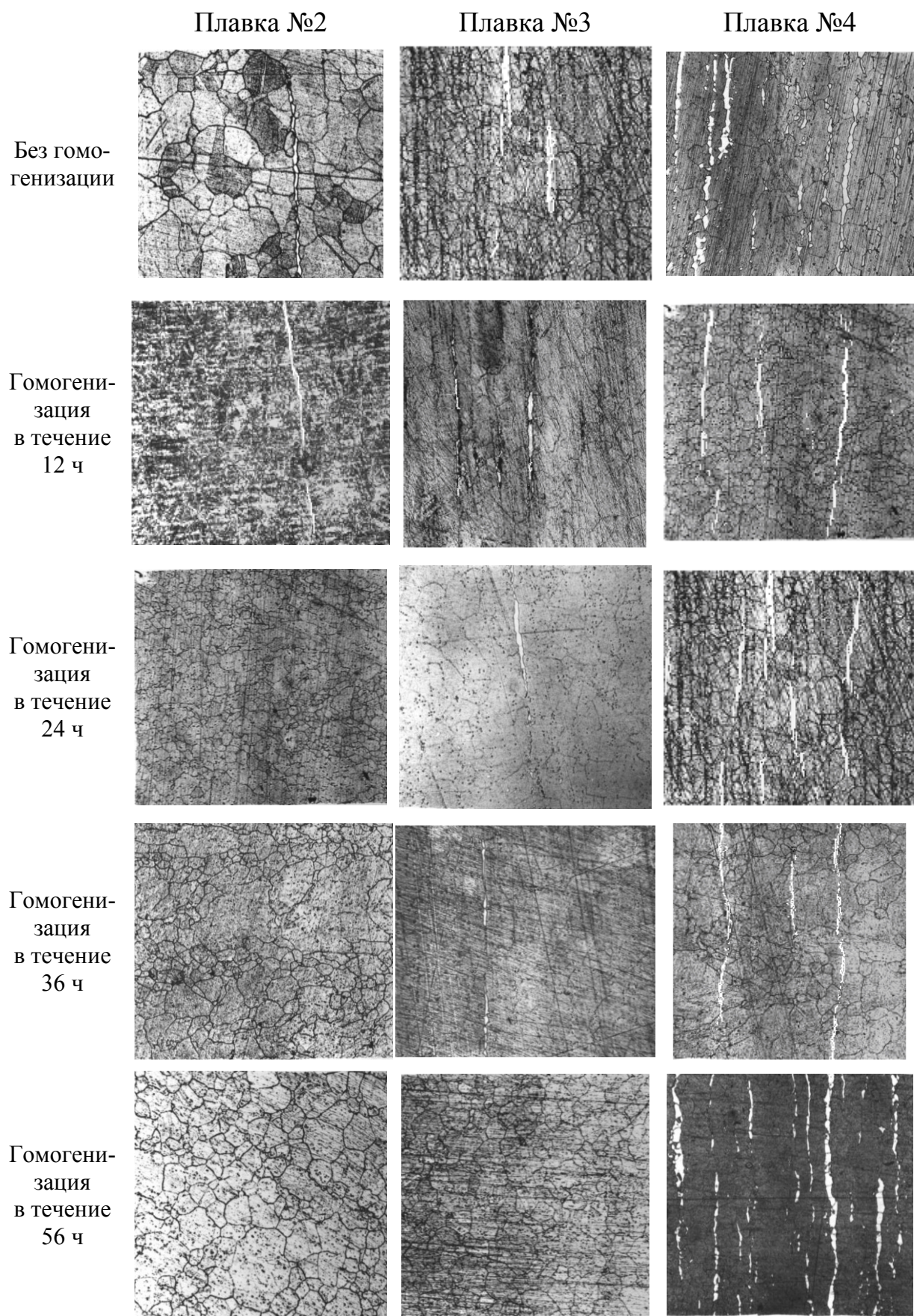


Рис. 69. Микроструктура катаных образцов бериллиевой бронзы (x200)



Дальнейшее исследование распределения  $\gamma$ -фазы в зависимости от количества бериллия в полуфабрикатах, полученных различными методами пластической деформации, показало, что  $\gamma$ -фаза не изменяет своего характера распределения и строчечное распределение  $\gamma$ -фазы остается на всех прессованных и тянутых прутках из слитков бериллиевой бронзы, подвергнутых длительной гомогенизации, с содержанием бериллия 2,2% (рис. 70).

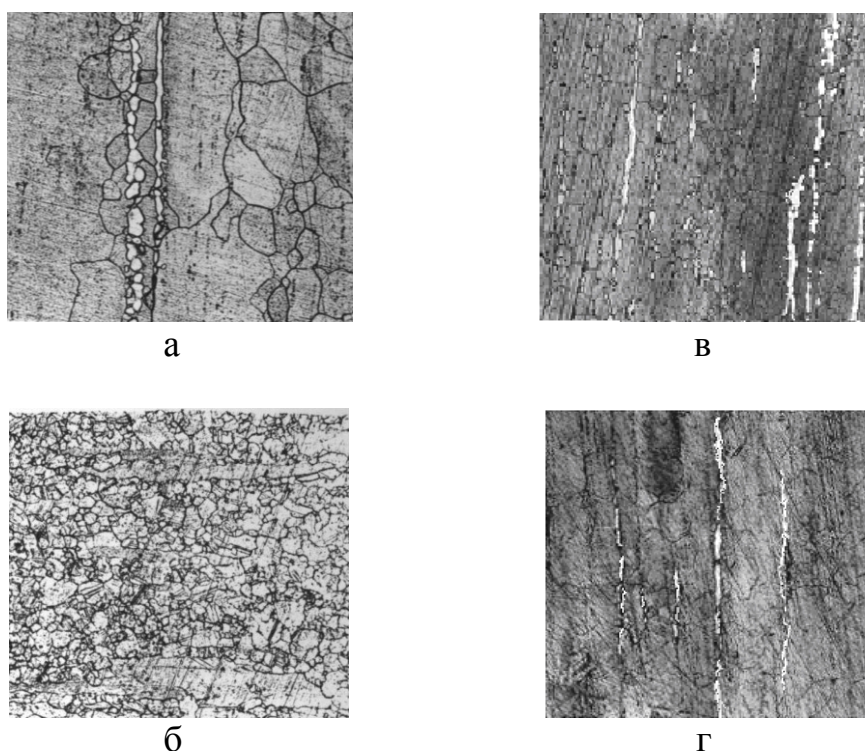


Рис. 70. Микроструктура прессованных заготовок из слитков бериллиевой бронзы: а, б – заготовки с содержанием бериллия 2,0%; в, г – 2,2%; а, в – без гомогенизации; б, г – с гомогенизацией в течение 56 ч (x200)

Полученные результаты исследования микроструктуры прессованной заготовки подтвердили эффективность операции гомогенизации для слитков с содержанием бериллия менее 2,0%, где наблюдается устранение строчечного распределения  $\gamma$ -фазы.

Операция волочения не меняет характер распределения  $\gamma$ -фазы в структуре тянутого прутка из слитков бериллиевой бронзы. В прутках из слитков плавки №3 и №4, не подвергавшихся гомогенизации, остается ярко выраженное строчечное расположение  $\gamma$ -фазы. Прутки с содержанием бериллия 2,0% из слитка, подвергнутого гомогенизации в течение 36 ч, имеют строчечное расположение  $\gamma$ -фазы, но в очень незначительном количестве; с содержанием бериллия 2,2% и подвергнутого гомогенизации в течение 56 ч – четкое строчечное расположение  $\gamma$ -фазы (рис. 71).

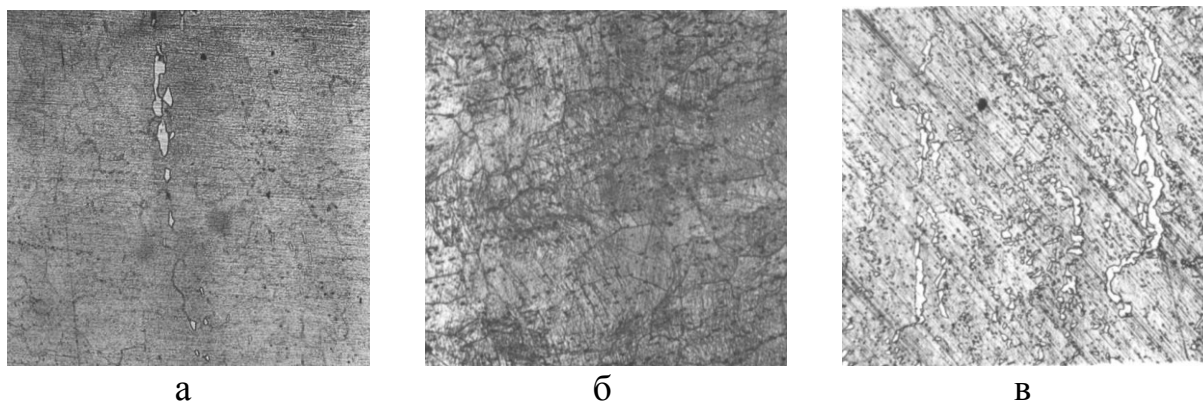


Рис. 71. Микроструктура прутков из слитков бериллиевой бронзы:  
а – содержание бериллия 2,0%, с гомогенизацией в течение 36 ч; б – содержание бериллия 2,0 %, с гомогенизацией в течение 56 ч; в – содержание бериллия 2,2 %, с гомогенизацией в течение 56 ч (x200)

Следовательно, можно сказать, что в процессах пластической деформации характер распределения  $\gamma$ -фазы остается таким же, как и в исходной заготовке, и получить равномерное распределение  $\gamma$ -фазы в заготовках из слитков бериллиевой бронзы с содержанием бериллия 2,0% и более, отлитых полунепрерывным способом литья по традиционной технологии, невозможно. Кроме того, для слитков сплава БрБ2 с содержанием бериллия 1,80...1,95% необходимо проводить длительные гомогенизационные отжиги при температуре 765...795°C, причем проведение промежуточного отжига после волочения при температуре 775°C в течение 2 ч существенно не влияет на размер и распределение  $\gamma$ -фазы (рис. 72). Кроме того, при полунепрерывном литье слитков бериллиевой бронзы традиционным способом необходимо проводить еще одну дополнительную операцию – снятие поверхностного слоя, обогащенного бериллием на глубину 3...5 мм по диаметру.

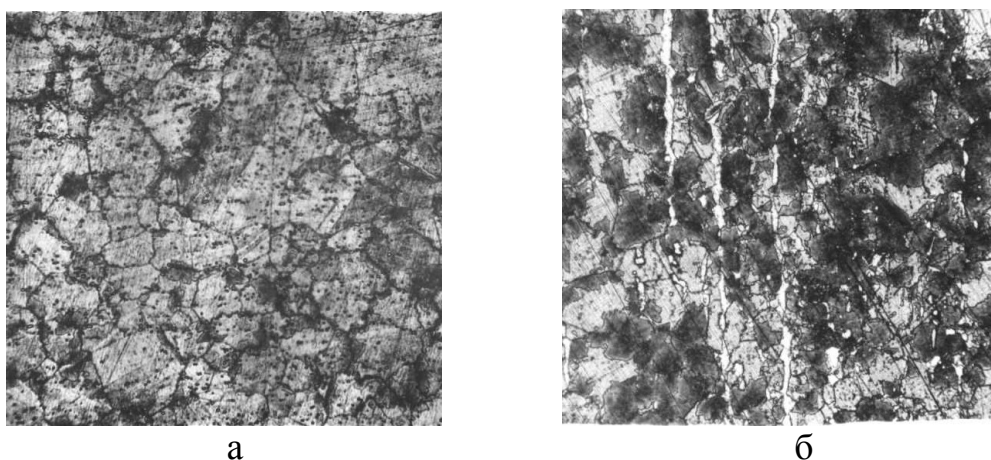


Рис. 72. Микроструктура отожженных прутков бериллиевой бронзы:  
а – содержание бериллия 1,9%; б – 2,2%. Слитки подвергались гомогенизации в течение 56 ч (x200)

В связи с тем, что проволока из бериллиевой бронзы применяется для изготовления пружин, используемых в точных измерительных приборах, проволока должна иметь равномерные механические свойства по длине. На равномерность распределения механических свойств по длине полуфабрикатов большое влияние оказывает структура сплава, поэтому очень важно в литом состоянии сформировать мелкозернистую структуру с равномерным распределением структурных составляющих по сечению слитка. Этого можно добиться, используя внешние воздействия на кристаллизующийся расплав, например электромагнитное перемешивание расплава в лунке.

### **3.2. Изучение влияния режимов электромагнитного перемешивания на структуру и свойства слитков из БрБ2**

Электромагнитное перемешивание жидких металлов и сплавов в процессе кристаллизации позволяет влиять на формирование структуры и некоторые свойства литого металла, причем управление структурой сплавов в процессе ЭМП проявляется в возможности обеспечить дополнительные центры кристаллизации за счет обламывания растущих дендритов и переноса их вынужденными конвективными потоками, а также в возможности понижения и выравнивания температуры жидкой лунки слитка.

Предшествующие исследования показывают [80-82], что при литье медных сплавов существует определенный диапазон значений индукции, при котором обеспечивается достаточный эффект электромагнитного перемешивания. В работах [83, 84] показано, что для создания перемешивающего эффекта при электромагнитном воздействии в меди и медных сплавах необходимо обеспечить на границе раздела фаз индукцию порядка  $(40 \dots 250) \cdot 10^{-4}$  Тл при частоте  $f = 50$  Гц. Однако следует отметить, что для каждого конкретного сплава при заданном сечении слитка требуется вполне определенное значение индукции и направление сил в объеме кристаллизующегося металла в зависимости от технологических параметров литья и физико-химических свойств сплава. Поэтому необходимо провести оценку влияния режимов электромагнитного воздействия при отливке слитков бериллиевой бронзы БрБ2 диаметром 163 мм вертикальным полунепрерывным способом.

Устройство электромагнитного перемешивания представляет собой электрическую машину, состоящую из 6 магнитопроводов, объединенных концентрической обмоткой. Магнитопроводы выполнены из листов электротехнической стали толщиной 0,5 мм размером 220x95 мм. Магнитопроводы имеют 6 пазов шириной 25 мм и высотой 50 мм. Корпус кристаллизатора должен быть изготовлен из немагнитной нержавеющей



стали с высоким удельным электрическим сопротивлением, а гильза кристаллизатора должна быть изготовлена из меди. Толщина стенок корпуса и гильзы кристаллизатора должна выбираться с учетом минимально возможной механической прочности. Электромагнитный перемешиватель размещается на рабочем столе литейной установки. Его размеры следующие, мм: внутренний диаметр – 213; наружный диаметр – 500; толщина верхнего фланца – 10; толщина нижнего фланца – 5. Масса электромагнитного перемешивателя составляет 228 кг.

Катушки обмотки электромагнитного перемешивателя выполнены из медной ленты размером 23x0,98 мм, что приводит к повышению коэффициента заполнения паза медью. В качестве изоляции используется лента на основе стеклоткани со слюдой. Число витков в катушке  $N = 55$ . Для возможности реализации различных схем включения электромагнитного перемешивателя концы каждой катушки выведены на клеммную панель, выполненную из стеклотекстолита. Индуктор охлаждается за счет постоянной подачи воздуха. Измерение электрических параметров осуществлялось при помощи измерительного комплекта К-50 с трансформатором тока. Линейные напряжения измерялись вольтметром. Реверс поля производился при помощи автомата А-37. Необходимые технологические зазоры между магнитопроводами и корпусом электромагнитного перемешивателя, а также между корпусом кристаллизатора и корпусом электромагнитного перемешивателя составляют 3 мм каждый. Схема короткого цилиндрического индуктора для литья слитков бериллиевой бронзы диаметром 163 мм полунепрерывным способом представлена на рис. 73.

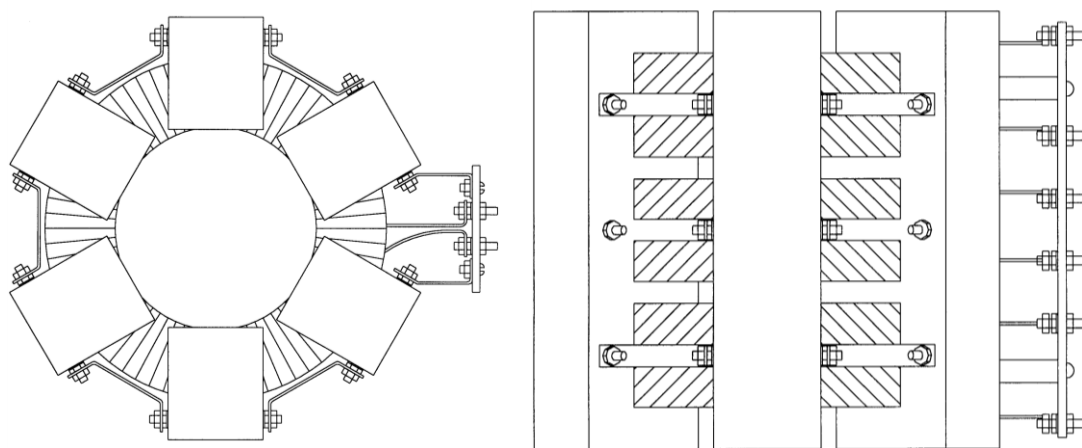


Рис. 73. Схема короткого цилиндрического индуктора

Электрические параметры для номинального режима приведены в виде усредненных значений:

- номинальное напряжение фазы..... $U_{\text{НОМ}} = 220 \text{ В}$ ;
- номинальный ток фазы..... $I_{\text{НОМ}} = 87,8 \text{ А}$ ;
- номинальная частота тока..... $f_{\text{НОМ}} = 50 \text{ Гц}$ ;
- номинальная активная мощность..... $P_{\text{НОМ}} = 6779 \text{ Вт}$ ;
- номинальный коэффициент мощности... $\cos \varphi_{\text{НОМ}} = 0,117$

При изменении питающего напряжения в диапазоне  $U = 160 \dots 500 \text{ В}$  при частоте  $f = 50 \text{ Гц}$  будут изменяться электрические характеристики электромагнитного перемешивателя:

- фазный ток..... $I_{\phi} = 33 \dots 110 \text{ А}$ ;
- плотность тока..... $j = 1,47 \dots 4,90 \text{ А/мм}^2$ ;
- линейная нагрузка  
на поверхности магнитопровода..... $A = (0,46 \dots 1,53) \cdot 10^5 \text{ А/м}$

Электрические параметры короткого цилиндрического индуктора при трехфазном включении в режиме холостого хода приведены в табл. 22

Таблица 22

Электрические параметры индуктора при трехфазном включении  
в режиме холостого хода

Фаза	$U, \text{В}$	$I, \text{А}$	$P, \text{Вт}$	$R, \text{Ом}$	$X, \text{Ом}$
<i>A</i>	25	39,8	203	0,1277	0,6121
<i>B</i>	25	42,7	94	0,0515	0,5839
<i>C</i>	25	39,5	124	0,0797	0,6281

Подготовка к литью бериллиевой бронзы осуществлялась в соответствии с технологической картой отливки слитков сплава БрБ2 круглого сечения диаметром 163 мм. В качестве шихтовых материалов использовали лом, лигатуру Cu-Be (содержание бериллия 10%) и отходы меди. Покров металла в печи – бой графита, а в кристаллизаторе – сажа. За счет регулирования подачи жидкого металла графитовым штоком в разливочной коробке уровень металла в кристаллизаторе поддерживался ниже края кристаллизатора на 35...40 мм, что соответствует уровню металла на 12...15 мм выше торца магнитопровода электромагнитного перемешивателя. Скорость литья составляла  $v_{\text{л}} = 5,2 \text{ м/ч}$ , температура расплава при разливке  $T = 1090^\circ\text{C}$ .

При проведении исследования влияния электромагнитного перемешивания на кристаллизующийся расплав бериллиевой бронзы было проведено опробование достаточно большого количества режимов включения катушек обмотки, обеспечивающих различные варианты распределения электромагнитного поля в рабочем объеме. В зависимости от схемы соединения фаза может иметь различное сочетание включенных

катушек. Например схема AAzzBB. В этом случае фазы по длине индуктора расположены по пазам следующим образом: фаза А – паз 1 и 2, фаза В – паз 5 и 6, фаза С – паз 3 и 4. Для схемы AzVxCy сочетание следующее: фаза А – паз 1 и 4, фаза В – паз 3 и 6, фаза С – паз 2 и 5. Возможны и другие схемы, не являющиеся традиционными в классической теории электрических машин, например схема BAAzzV. В такой схеме катушки фаз по пазам расположены следующим образом: фаза А – паз 1 и 6, В – паз 4 и 5, С – паз 2 и 3.

В работе приведены несколько режимов, наиболее разнообразных по воздействию на кристаллизующийся расплав и наиболее перспективных с точки зрения металлографического анализа с целью выявления наиболее благоприятного режима по созданию необходимого технологического эффекта. Эти режимы охватывают широкий спектр воздействия ЭМП на кристаллизующийся расплав.

Для определения влияния ЭМП на кристаллизующийся расплав и для возможности сравнить полученный результат с контрольным образцом отливка слитков производилась следующим образом: отливаемый слиток был условно разделен по времени литья на три части: первая часть (1/3 времени отливки) – контрольный образец отливался по обычной технологии без ЭМП; вторая часть – продолжается литье, но включается короткий цилиндрический индуктор с определенной схемой соединения обмоток и с определенным фазным напряжением; третья часть – литье с применением электромагнитных полей продолжается, но произведен реверс поля. Таким образом, на одном слитке можно проследить влияние ЭМП на кристаллизующийся расплав при постоянных технологических параметрах (скорость литья и температура заливки) и при постоянных электрических параметрах (линейная плотность тока, одна схема включения обмоток), но при разных направлениях движения поля (при направлении магнитного поля, совпадающего или встречного движению слитка). Экспериментальный слиток разрезали на мерные заготовки для изучения макро- и микроструктуры и механических свойств. Химический состав слитков бериллиевой бронзы первой серии представлен в табл. 23.

Таблица 23

Химический состав слитков БрБ2, мас. %

Номер слитка	Ni	Si	Fe	Be	Cu
1	0,33	0,08	0,08	2,13	Остальное
2	0,31	0,08	0,07	2,16	Остальное

При таком содержании бериллия (табл. 23) поверхностные слои будут обогащены  $\gamma$ -фазой в случае непрерывного литья слитков по

традиционной технологии (без применения ЭМ-воздействия), поэтому задачей первого эксперимента является выявление влияния ЭМП на формирующуюся структуру.

При литье слитков в промышленных условиях были экспериментально определены характеристики и параметры обмоток электромагнитного перемешивателя в режимах холостого хода и нагрузки при пофазном включении. Электрические параметры короткого цилиндрического индуктора при различных режимах и схемах соединения обмоток при наложении электромагнитных полей на кристаллизующийся расплав приведены в табл. 24.

Таблица 24

Электрические параметры индуктора при трехфазном включении с различными схемами соединения обмоток

Режим	Фаза	AAzzBB			AzBxCy		
		$U$ , В	$I$ , А	$P$ , Вт	$U$ , В	$I$ , А	$P$ , Вт
Индуктор + кристаллизатор	$A$	98	150,0	4800	95	180,0	5100
	$B$	106	153,0	2360	105	208,5	4050
	$C$	94	141,0	3900	98	172,5	4200
Индуктор + кристаллизатор + поддон	$A$	95	156,0	5700	90	180,0	6300
	$B$	102	153,0	2700	100	210,0	5400
	$C$	95	144,0	5100	100	174,0	1800
Индуктор + кристаллизатор + жидкий металл	$A$	96	150,0	5100	92	180,0	5700
	$B$	103	159,0	2100	93	207,0	3600
	$C$	98	141,0	4500	100	175,0	1500

Первая серия экспериментов заключалась в отливке двух слитков сплава БрБ2 диаметром 163 мм при скорости литья  $v = 5,2$  м/ч, температуре литья  $T=1090$  °С и питающем напряжении  $U = 225$  В. Отливка первого слитка была выполнена при схеме соединения катушек обмотки AAzzBB, отливка второго слитка – при схеме AzBxCy. Экспериментальные значения мощности, напряжения и силы тока в зависимости от отношения направления магнитного поля к направлению вытягивания слитка приведены в табл. 25.

Таблица 25

Электрические параметры фаз индуктора в зависимости  
от направления магнитного поля

Направления магнитного поля и вытягивания слитка	Фаза	Схема соединения					
		AAzzBB			AzBxCy		
		$U, В$	$I, А$	$P, Вт$	$U, В$	$I, А$	$P, Вт$
Встречно Согласно	$A$	132	217,5	7000	132	257,5	8500
		130	217,5	3000	136	257,5	6000
Встречно Согласно	$B$	132	235,0	6500	132	262,5	5000
		130	245,0	5500	134	262,5	9000
Встречно Согласно	$C$	134	220,0	4500	134	232,5	4500
		134	220,0	7000	136	240,0	7500

Из таблицы можно сделать вывод, что для слитка, отлитого при соединении катушек обмотки индуктора схемой AAzzBB, в случае согласного направления магнитного поля и литья слитка средняя сила тока по фазам составила 227,50 А, в случае встречного направления – 224,17 А; для слитка, отлитого при схеме AzBxCy, при совпадающем направлении средняя сила тока равна 253,33 А и при встречном направлении – 250,83 А. От величины силы тока по фазам будет зависеть интенсивность перемешивания, поэтому по результатам экспериментально полученных значений электрических параметров можно сказать, что в случае схемы соединения AzBxCy интенсивность перемешивания была выше и, следовательно, структура слитка должна быть мельче.

От полученных слитков были взяты продольные темплеты для определения механических свойств и поперечные темплеты для изучения макро- и микроструктуры с целью выявления характера распределения  $\gamma$ -фазы в слитках бериллиевой бронзы. На рис. 74 приведена макро-структура слитков бериллиевой бронзы первой серии эксперимента, отлитых по описанной технологии.

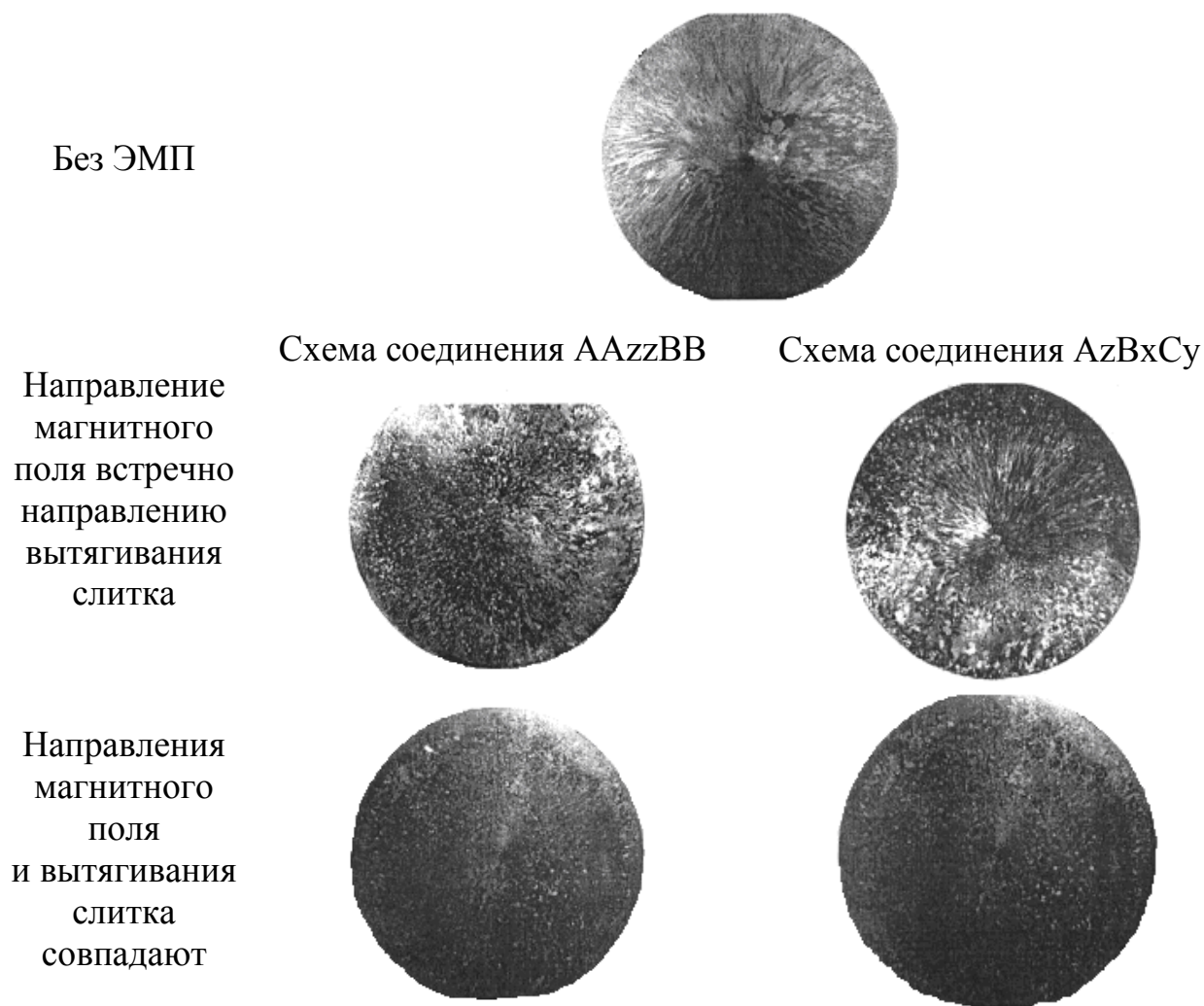


Рис. 74. Макроструктура слитков диаметром 163 мм сплава БрБ2

Визуальное исследование макроструктуры поперечных темплетов, вырезанных из отлитых слитков бериллиевой бронзы, показало, что во всех случаях ЭМП оказывает воздействие и приводит к измельчению структуры. Причем наиболее благоприятную структуру имели слитки, полученные при совпадающих направлениях магнитного поля и вытягивания слитка и при большей силе тока, а значит, и при повышенной линейной плотности тока. Таким образом, измельчение структуры в результате наложения электромагнитных полей, вероятнее всего, происходит, во-первых, за счет влияния самих электромагнитных сил на образующиеся дендриты, обламывая их, во-вторых, за счет создания вынужденных конвективных потоков, которые в свою очередь также обламывают растущие дендриты и переносят их в расплав. Причем изменяется и характер макроструктуры. При литье слитков бериллиевой бронзы без ЭМП наблюдаются три зоны: мелких кристаллов на поверхности слитка, столбчатых кристаллов и крупных равноосных кристаллов в середине слитка. С включением короткого цилиндрического

индуктора и наложением электромагнитных полей характер макроструктуры следующий: при встречном направлении зона мелких кристаллов больше по сравнению со слитком, отлитым по существующей технологии, а зона столбчатых кристаллов в слитке распространяется до центра слитка, вследствие чего может возникнуть транскристаллизация и в центральной части образоваться несплошность – такой вид дефекта характерен для области срастания столбчатых кристаллов. При совпадении направления магнитного поля и направления вытягивания слитка макроструктура слитка однородна по сечению и характеризуется наличием мелкого зерна. Такая макроструктура благоприятна для пластической деформации сплава. Содержание бериллия по сечению слитков, отлитых при разных схемах соединения обмоток индуктора, представлено в табл. 26.

Таблица 26

Содержание бериллия, мас. %, по сечению слитка

Место вырезки образца	AAzzBB			AzBxCy		
	Без ЭМП	Направление магнитного поля встреч- но направ- лению вытягивания слитка	Направление магнитного поля совпадает с направ- лением вытягивания слитка	Без ЭМП	Направление магнитного поля встреч- но направ- лению вытягивания слитка	Направление магнитного поля совпадает с направ- лением вытягивания слитка
Поверх- ность	2,50	2,38	2,22	2,56	2,42	2,20
½ R	2,07	2,04	2,00	2,08	2,07	2,03
Центр	1,84	1,94	1,96	1,85	1,91	1,98

Из табл. 26 видно, что применение вышеприведенных режимов ЭМП в процессе затвердевания сплава марки БрБ2 приводит к некоторому снижению неоднородности химического состава по сечению слитка. Прежде всего, это связано с постоянным перемешиванием расплава вынужденными конвективными потоками жидкого металла, которые созданы магнитными полями.

В табл. 27 приведены результаты механических испытаний образцов слитков данной серии эксперимента.

Таблица 27

## Результаты механических испытаний

Расстояние от центра	Направление магнитного поля и вытягивания слитка	AAzzBB			AzBxCy		
		Временное сопротивление разрушению при растяжении, $\sigma_B$ , МПа	Относительное удлинение, $\delta$ , %	Твердость, НВ	Временное сопротивление разрушению при растяжении, $\sigma_B$ , МПа	Относительное удлинение, $\delta$ , %	Твердость, НВ
Поверхность	Нет	500	24	125	500	24	125
1/2 R		485	24	121	490	26	123
Центр		465	26	120	470	27	118
Поверхность	Встречное	495	28	123	500	26	125
1/2 R		485	28	121	490	27	122
Центр		475	30	120	485	28	120
Поверхность	Согласное	475	33	119	480	32	120
1/2 R		470	34	117	475	33	118
Центр		470	34	117	470	34	117

Из табл. 27 видно, что при литье с ЭМП во всех случаях наблюдается увеличение относительного удлинения сплава на 3...10%. Достижение величины относительно удлинения свыше 30% обеспечивает лучшее поведение металла при дальнейшей пластической деформации. Увеличение относительного удлинения сплава связано, прежде всего, с измельчением зёрновой структуры слитков, а также с некоторым измельчением  $\gamma$ -фазы (рис. 75), которая согласно литературным данным появляется при содержании бериллия в сплаве уже при 1,8...1,85%. В отлитых контрольных и опытных слитках расчетное содержание бериллия составило 2% для каждого слитка.

Для оценки распределения  $\gamma$ -фазы в слитках сплава БрБ2 под воздействием ЭМП на кристаллизующийся расплав был проведен анализ распределения  $\gamma$ -фазы не в готовых изделиях (прутках), а в литой структуре.



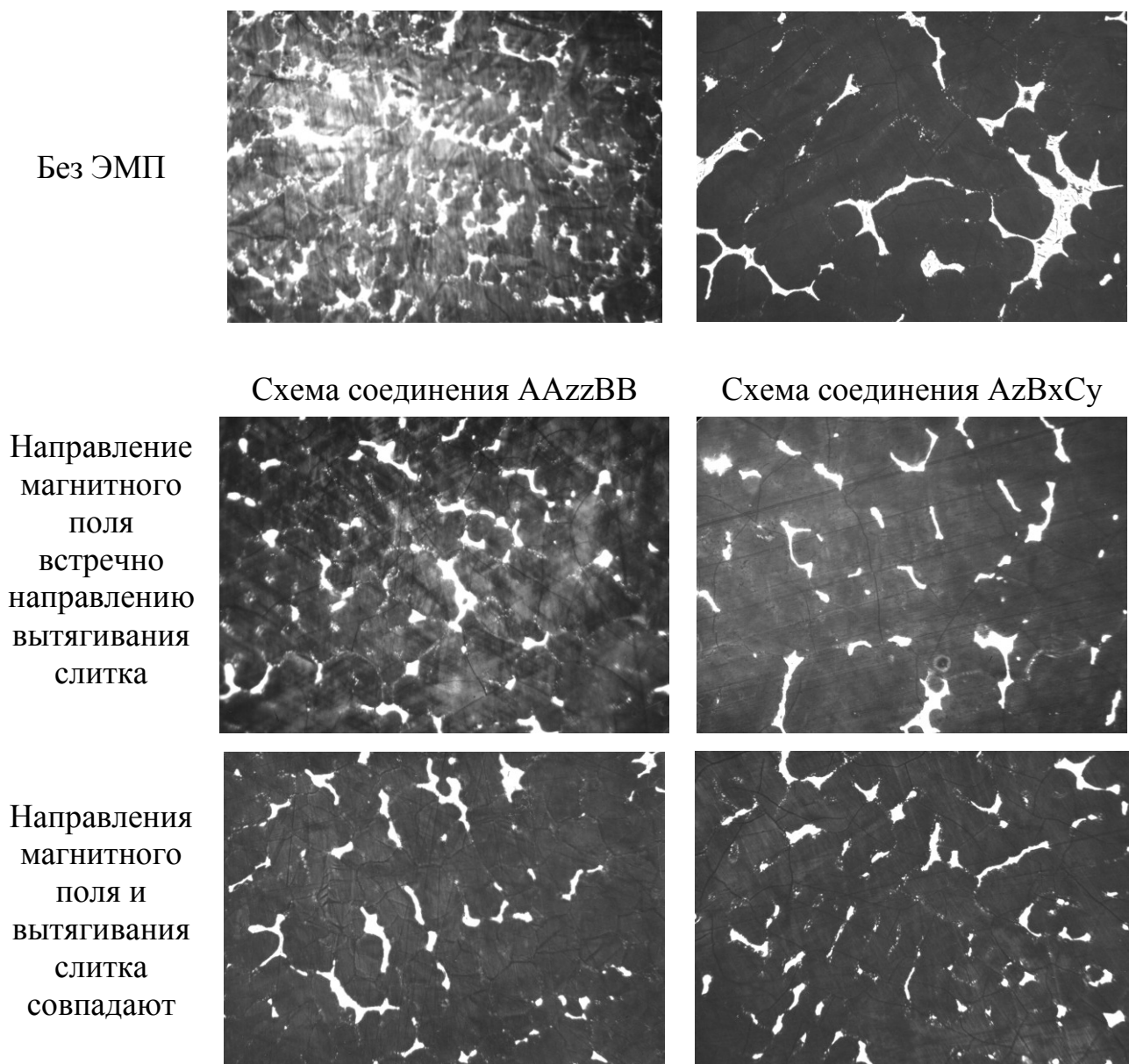


Рис. 75. Микроструктура слитков сплава БрБ2

Анализ макро- и микроструктуры литого металла показал, что применение ЭМП расплава в кристаллизаторе позволяет измельчить структуру слитка и, как результат, получить более равномерное распределение  $\gamma$ -фазы по сечению слитка. Отмечено, что применяемые параметры ЭМП кристаллизующегося расплава в процессе непрерывного литья слитков позволили лишь незначительно измельчить упрочняющую структурную составляющую в отдельных участках слитков, а эффект применения ЭМП недостаточен. В микроструктуре всех образцов наблюдается строчечное расположение  $\gamma$ -фазы длиной до 0,24 мм. Следовательно, необходимо продолжить поиск режимов, обеспечивающих равномерное распределение твердой фазовой составляющей.

Во второй серии экспериментов было отлито 3 слитка диаметром 163 мм сплава БрБ2 при скорости литья  $v_{\text{л}} = 5,2$  м/ч и при питающем

напряжении  $U = 161$  В (понижено на 64 В). Напряжение понижали для уменьшения потребляемой мощности (для снижения энергозатрат на производство слитков) и изучения влияния пониженного питающего напряжения на интенсивность перемешивания, т. е. достаточно ли будет силы тока для эффективного перемешивания расплава в лунке. Температура литья осталась прежней ( $T=1090^{\circ}\text{C}$ ). Отливка первого слитка была выполнена при схеме соединения катушек обмотки AAzzBB, второго – AzBxCy, а третьего – BAAzzB. Экспериментальные значения мощности, напряжения и силы тока в зависимости от направления магнитного поля по отношению к направлению вытягивания слитка приведены в табл. 28.

Таблица 28

Электрические параметры фаз индуктора в зависимости от направления магнитного поля и схемы соединения катушек

Направление магнитного поля и вытягивания слитка	Фаза	AAzzBB			AzBxCy			BAAzzB		
		$U$ , В	$I$ , А	$P$ , Вт	$U$ , В	$I$ , А	$P$ , Вт	$U$ , В	$I$ , А	$P$ , Вт
Встречное Согласное	A	90,0	157,5	3000	91,0	170,0	2500	90,0	177,5	1500
		92,5	162,5	3500	92,0	177,5	3000	89,0	185,0	5000
Встречное Согласное	B	90,0	145,0	3000	91,0	162,5	3500	91,0	175,0	5000
		92,0	145,0	1500	92,0	166,3	1250	90,0	181,3	750
Встречное Согласное	C	89,0	147,5	1750	91,0	155,0	2000	92,0	145,0	2500
		91,0	147,5	3500	92,0	157,5	3000	91,0	142,5	2500

Из табл. 28 следует, что для слитка, отлитого при соединении катушек обмотки индуктора схемой AAzzBB, в случае согласного направления магнитного поля по отношению к вытягиванию слитка средняя сила тока по фазам составила 151,66 А, в случае встречного направления – 150,0 А; для слитка, отлитого при соединении катушек индуктора схемой AzBxCy, при совпадающем направлении магнитного поля средняя сила тока равна 167,1 А, при встречном направлении – 162,5 А; для слитка, отлитого при соединении катушек обмотки индуктора схемой BAAzzB,  $I_{\text{ср}} = 169,6$  А (для совпадающего направления) и  $I_{\text{ср}} = 165,83$  А (для встречного направления). Значительная несимметрия токов фаз при схеме соединения катушек обмотки BAAzzB (особенно в случае согласного направления магнитного поля и вытягивания слитка) объясняется неравномерным распределением обмоток фаз по длине

магнитопроводов. Наименьший ток наблюдается в фазе С, катушки которой расположены по центру магнитопроводов и обладают наибольшим индуктивным сопротивлением.

От полученных слитков также были отрезаны продольные и поперечные темплеты. Расчетное содержание бериллия в отлитых слитках сплава БрБ2 данной серии эксперимента составило 1,95%. В этом случае содержание бериллия несколько меньше, чем в слитках, отлитых в первой серии. На рис. 76 приведены макроструктуры слитков бериллиевой бронзы второй серии, отлитых по описанной технологии.

Из рис. 76 видно, что слиток, отлитый при соединении катушек обмотки индуктора схемой  $AzBxCy$ , более плотный и макроструктура слитка характеризуется наличием мелкого равноосного зерна.

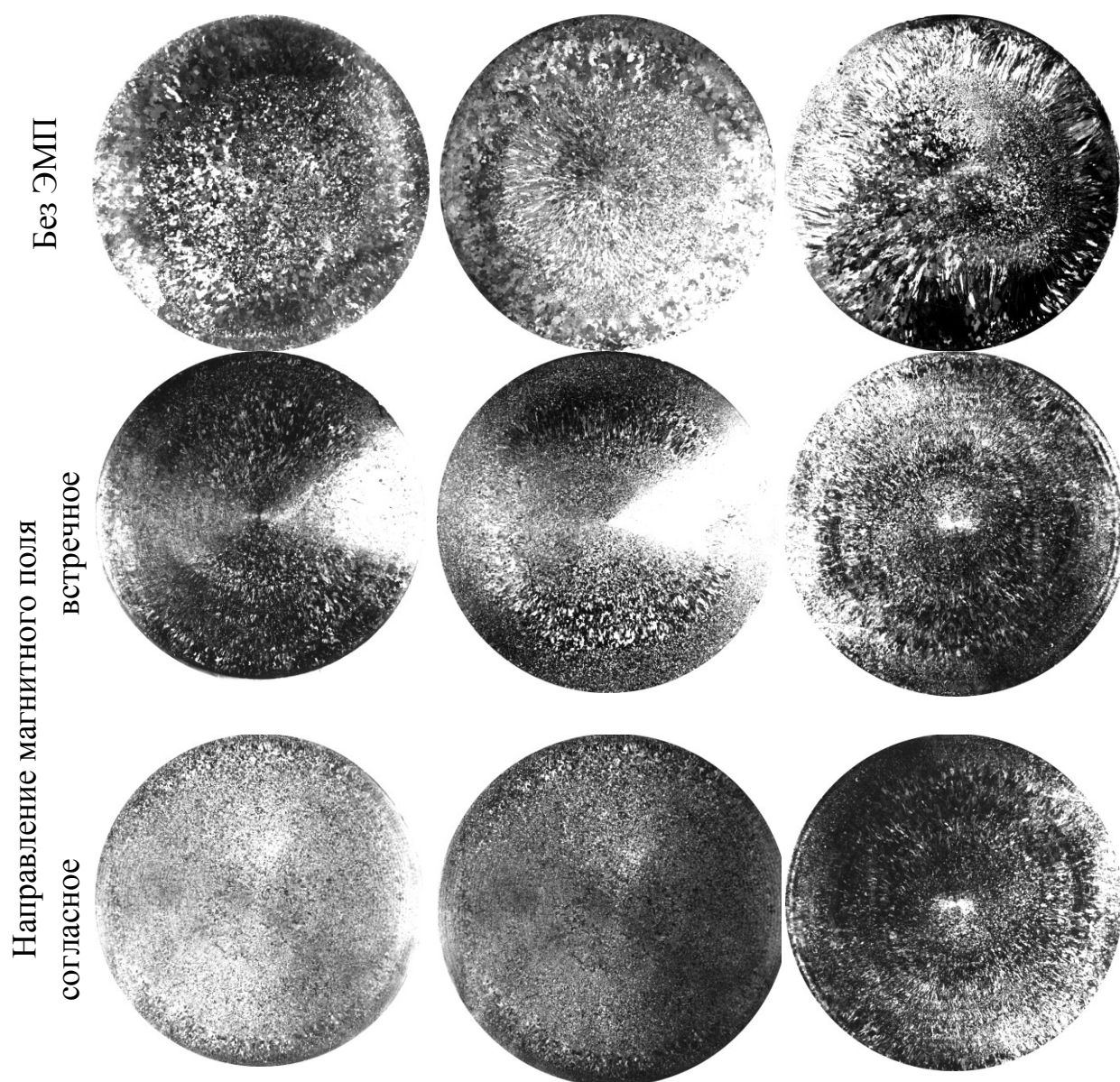


Рис. 76. Макроструктура контрольных и опытных слитков сплава БрБ2

Кроме снижения потребляемой мощности пониженное питающее напряжение приводит и к выравниванию силы тока по фазам, а следовательно, и к более равномерному воздействию ЭМП на кристаллизующийся расплав. К тому же электромагнитные силы усиливают вынужденную конвекцию, обусловленную энергией струи расплава, тем самым выравнивают температуру расплава во всем объеме лунки, поэтому градиент температур между центром слитка и поверхностными слоями слитка становится меньше, чем у слитка, отлитого по традиционной технологии. Наиболее благоприятные режимы были получены также при совпадающих направлениях магнитного поля и вытягивания слитков. Включение катушек обмотки нетрадиционным методом (BAazzB) не дало ожидаемых результатов. Макрозерно слитка, отлитого с использованием данной схемы, существенно не измельчено как при совпадающем, так и при встречном направлениях магнитного поля и вытягивания слитка. Распределение бериллия по сечению слитка изображено на рис. 77.

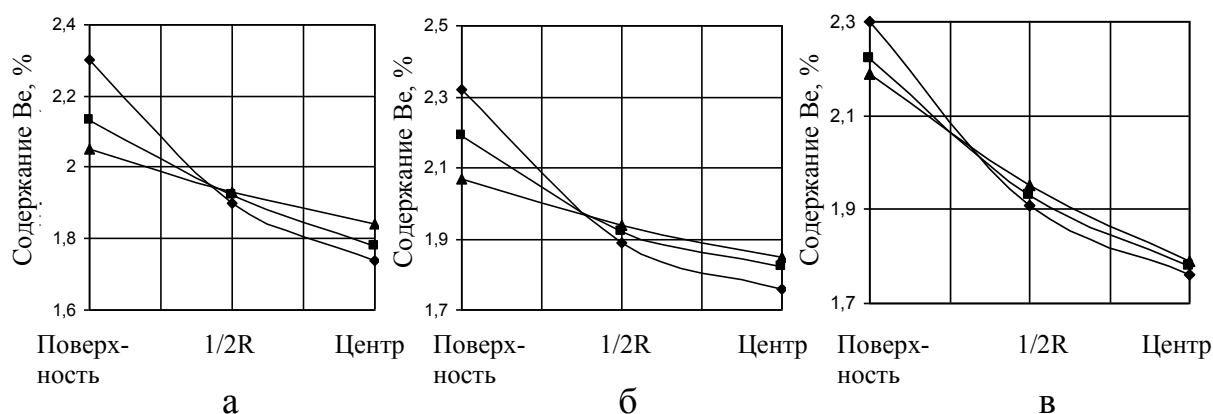


Рис. 76. Содержание бериллия по сечению слитка сплава БрБ2: а – соединение катушек обмотки индуктора схемой AAzzBB; б – AzBxCy; в – BAazzB

Из рис. 77 видно, что при соединении катушек обмотки индуктора схемой BAazzB влияние электромагнитных полей на кристаллизующийся расплав незначительно. Неравномерность распределения бериллия по сечению слитка при данной схеме соединения остается значительной. Сохраняется зависимость влияния направления магнитного поля по отношению к направлению вытягивания слитка на распределение бериллия по сечению. Совпадающие направления позволяют более равномерно распределить бериллий по сечению слитка.

В табл. 29 приведены результаты механических испытаний образцов от слитков второй серии.

Таблица 29

Результаты механических испытаний образцов слитков сплава БрБ2

Схема соединения	Направления магнитного поля и вытягивания слитка	Место вырезки образца из слитка	Механические свойства		
			Временное сопротивление разрушению при растяжении, $\sigma_B$ , МПа	Относительное удлинение, $\delta$ , %	Твердость, НВ
AAzzBB	Встречное	Поверхность	490	28	123
		½ R	485	28	121
		Центр	475	30	120
	Согласное	Поверхность	475	33	120
		½ R	470	34	119
		Центр	470	34	118
AzBxCy	Встречное	Поверхность	485	29	121
		½ R	480	30	120
		Центр	475	32	118
	Согласное	Поверхность	475	33	118
		½ R	470	34	117
		Центр	470	35	117
BAAzzB	Встречное	Поверхность	500	26	125
		½ R	485	27	122
		Центр	480	27	121
	Согласное	Поверхность	495	26	124
		½ R	480	28	122
		Центр	475	28	120

Из табл. 29 видно, что снижение питающего напряжения незначительно снизило эффективность ЭМП и изменение механических свойств при воздействии ЭМП на кристаллизующийся расплав идет в сторону увеличения относительного удлинения при незначительном уменьшении прочностных свойств. Наиболее высокие значения относительного удлинения наблюдаются в центральной части слитка. Это обусловлено, прежде всего, распределением  $\gamma$ -фазы по сечению слитка. Как видно из рис. 77, наименьшее количество бериллия по сечению находится именно в центре слитка. Кроме того, от содержания бериллия по сечению слитка будет зависеть и длина строчки  $\gamma$ -фазы.

Для оценки распределения  $\gamma$ -фазы в слитках сплава БрБ2 второй серии экспериментов под воздействием ЭМП на кристаллизующийся расплав при полунепрерывном литье на рис. 78 приведена микроструктура слитков.

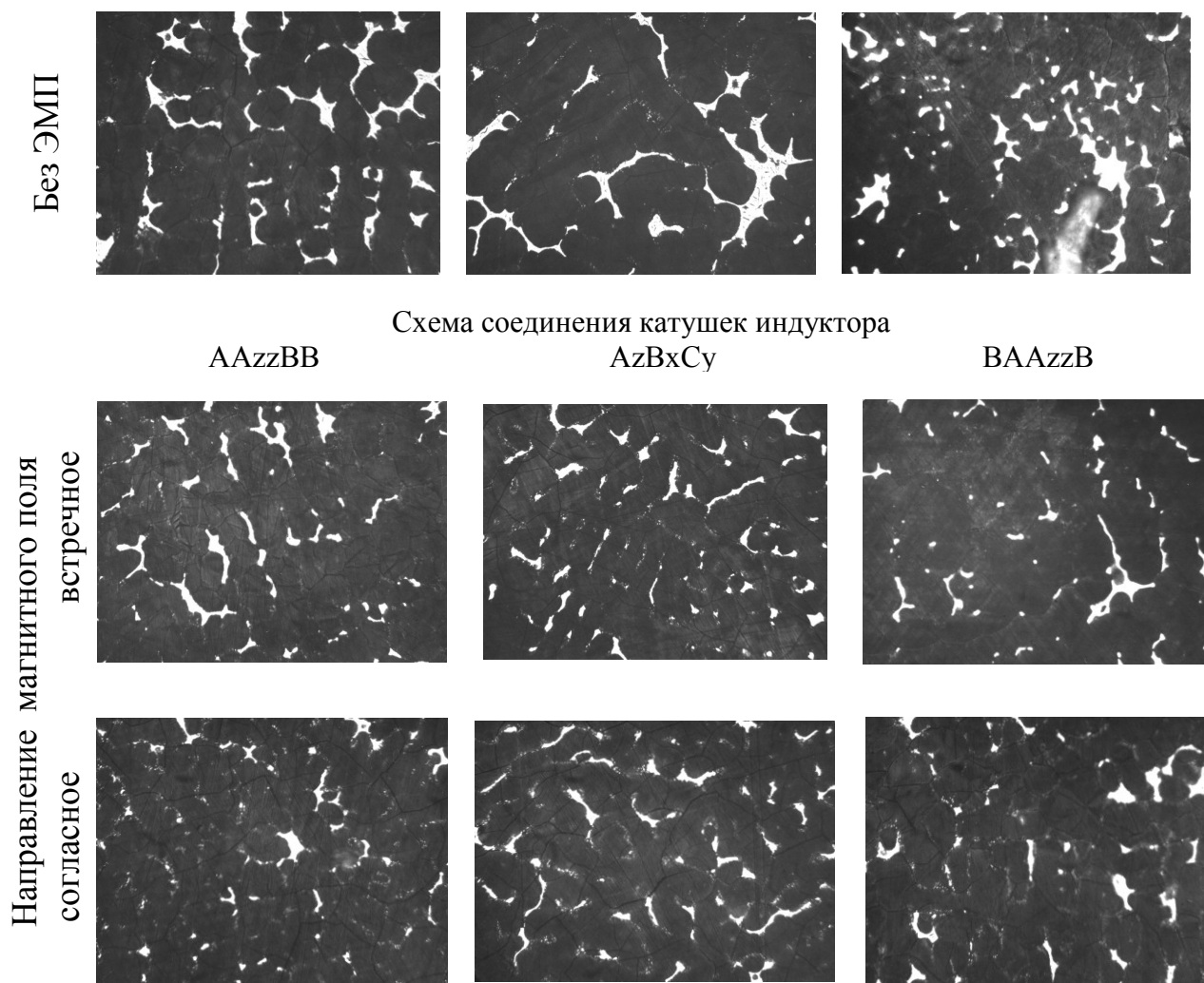


Рис. 78. Микроструктура образцов сплава БрБ2 (х 200)

При анализе микроструктуры образцов можно сделать вывод, что схема соединения катушек обмотки способом BAAzzB несущественно влияет на характер распределения  $\gamma$ -фазы, а также и на ее размер. Фаза  $\gamma$  в этом случае расположена по границам зерен в виде строчечных включений длиной до 0,20...0,30 мм. И только в центре, как и предполагалось, длина строчечного включения твердой фазовой составляющей меньше и равна 0,11...0,14 мм. Из рисунка видно, что при понижении питающего напряжения на 30%, а значит, и энергопотребления в процессе полунепрерывного литья слитков с использованием ЭМП можно равномерно распределить твердую структурную составляющую сплава БрБ2 –  $\gamma$ -фазу, но значительно уменьшить ее размер не удалось. Вероятнее всего, это связано с недостаточной силой электромагнитного воздействия на растущие дендриты, вследствие чего меньшее количество дендритов обламывается и уменьшается количество дополнительных центров кристаллизации.

В третьей серии экспериментов было изучено влияние уровня жидкого металла в кристаллизаторе при литье на структуру слитков, т.е. на распределение  $\gamma$ -фазы и на ее размер. При литье слитков с пониженным уровнем жидкого металла в кристаллизаторе на 80...100 мм (рис. 79) вся жидкая фаза находится в зоне воздействия электромагнитных полей. Начальная зона формирования слитка в этом случае находится на уровне действия индуктора, в этой зоне еще отсутствует корочка затвердевшего металла, которая оказывает экранирующее влияние на электромагнитное поле. Причем ЭМП воздействует на начальную зону кристаллизации.

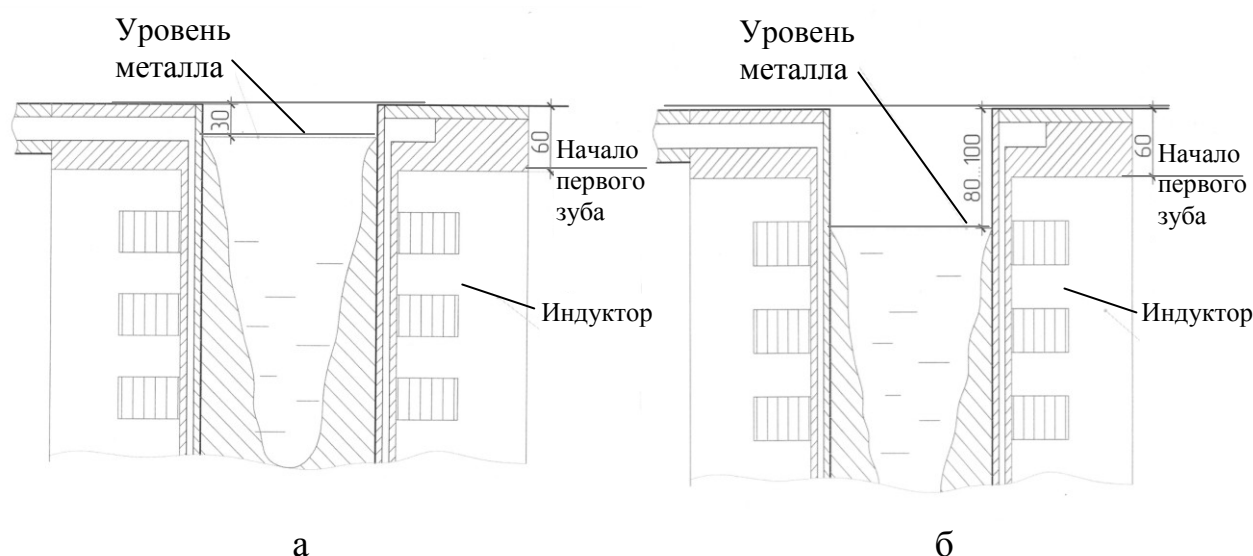


Рис. 79. Схема литья слитков с пониженным уровнем металла в кристаллизаторе: а – уровень металла в кристаллизаторе поддерживается на расстоянии 20...30 мм от верхнего фланца кристаллизатора; б – уровень металла понижен на 80...100 мм

Третья серия эксперимента заключалась в отливке двух слитков сплава БрБ2 диаметром 163 мм при скорости литья  $v_{\text{л}} = 5,2$  м/ч, температуре литья  $T=1090^{\circ}\text{C}$  и питающем напряжении  $U = 161$  В. Отливка первого слитка была выполнена при схеме соединения катушек обмотки ААzzВВ, отливка второго слитка – по схеме AzВхСу. Экспериментальные значения мощности, напряжения и силы тока в зависимости от направления магнитного поля по отношению к направлению вытягивания слитка приведены в табл. 30. Напряжение, влияющее на силу тока, а значит и на интенсивность перемешивания в данном случае понижено. Для

того чтобы проследить влияние снижения уровня металла в кристаллизаторе при совместном действии электромагнитных полей на характер распределения  $\gamma$ -фазы, отлиты слитки, при литье которых изменялся уровень расплава в кристаллизаторе.

Таблица 30

Электрические параметры фаз индуктора в зависимости  
от направления магнитного поля

Направления магнитного поля и вытягивания слитка	Фаза	AAzzBB			AzBxCy		
		$U$ , В	$I$ , А	$P$ , Вт	$U$ , В	$I$ , А	$P$ , Вт
Встречно Согласно	$A$	108	185,0	4000	106	197,5	3500
		108	183,8	3500	106	207,5	4500
Встречно Согласно	$B$	108	172,5	4500	106	187,5	5000
		108	175,0	2000	108	195,5	1500
Встречно Согласно	$C$	108	175,0	3000	106	177,5	3000
		108	177,5	5000	108	182,5	3750

Из табл. 30 видно, что для первого слитка в случае согласного направления магнитного поля и вытягивания слитка средняя сила тока по фазам составила 178,76 А, в случае встречного направления – 177,50 А; для второго слитка при совпадающем направлении средняя сила тока равна 195,16 А и при встречном направлении – 187,5 А. Таким образом, при схеме соединения AzBxCy и при совпадающих направлениях магнитного поля и вытягивания слитка сила тока наибольшая, а значит, и интенсивность перемешивания также была наибольшей.

От полученных слитков были взяты продольные и поперечные темплеты для определения механических свойств и изучения макро- и микроструктуры с целью выявления характера распределения  $\gamma$ -фазы в слитках бериллиевой бронзы. На рис. 80 приведена макроструктура слитков бериллиевой бронзы третьей серии экспериментов.



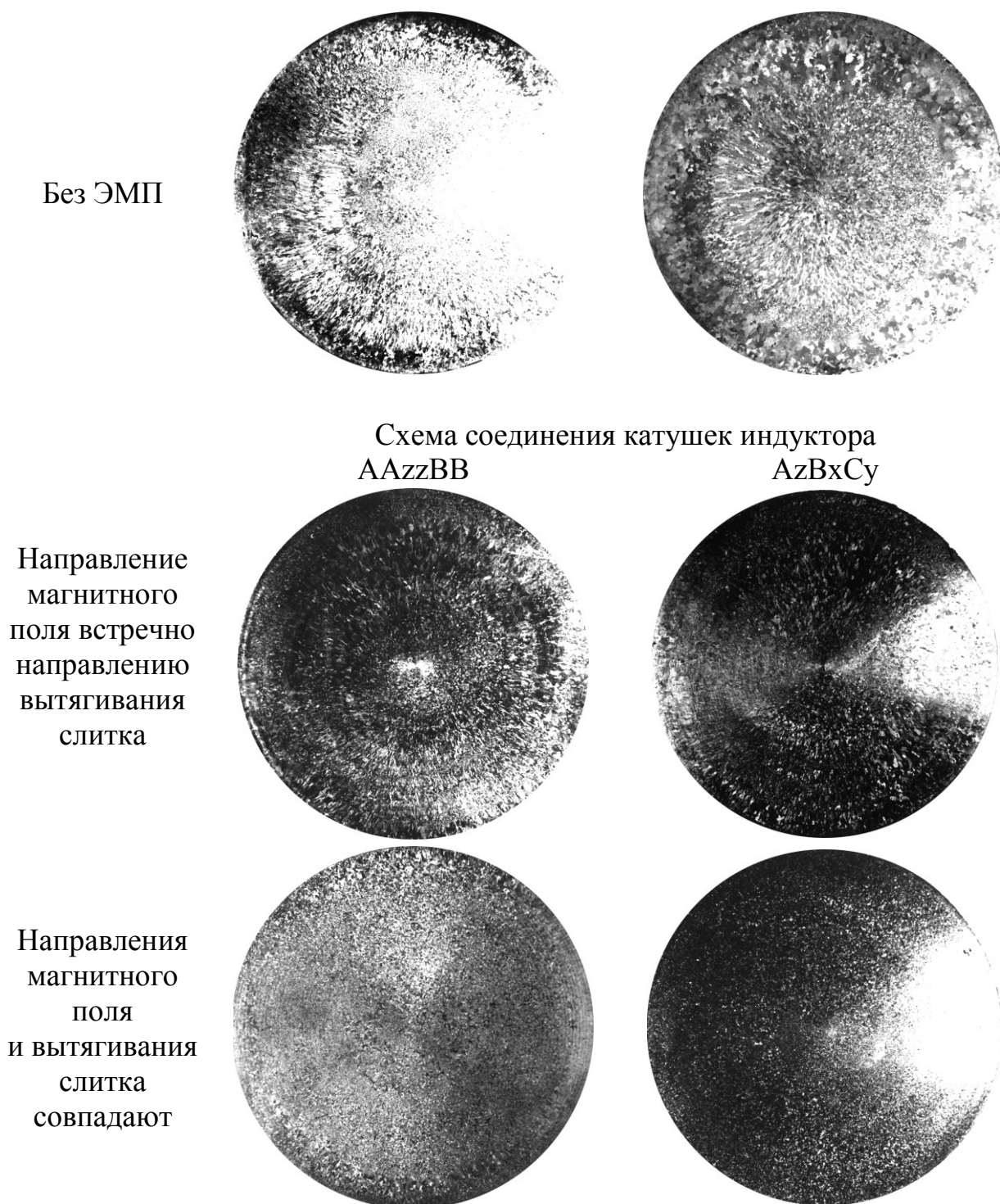


Рис. 80. Макроструктура слитков диаметром 163 мм сплава БрБ2

Изучение макроструктуры поперечных темплетов показало, что наибольшее измельчение структуры, как и предполагалось, имеет слиток, отлитый при соединении катушек обмотки индуктора схемой  $AzBxCy$  и при совпадающих направлениях магнитного поля и вытягивания слитка. Совпадение направлений в совокупности с литьем слитка с пониженным уровнем жидкого металла в кристаллизаторе приводит к тому, что

интенсивность перемешивания на начальных стадиях формирования слитка очень высока. В этот момент экранирующее действие металла на электромагнитные потоки мало и, по-видимому, обламывание растущих кристаллов вследствие нерассеянных электромагнитных сил происходит с большой скоростью. Возможно, поэтому при такой схеме соединения и совпадающих направлениях магнитного поля и вытягивания слитка макроструктура образца бериллиевой бронзы характеризуется наличием мелкого зерна и отсутствием зоны столбчатых кристаллов.

Кроме того, при включении катушек обмотки по схеме соединения  $AzBxCy$  силы электромагнитных потоков на кристаллизующийся расплав распределены более равномерно (в зависимости от срабатывания тока по пазам), что вызывает и постоянство движения вынужденных потоков. Вероятнее всего, именно поэтому при такой схеме соединения и получается наиболее равномерное распределение бериллия по сечению слитка, а следовательно, и более равномерное распределение механических свойств.

В табл. 31 приведены результаты механических испытаний образцов от слитков, отлитых в третьей серии экспериментов.

Таблица 31

Результаты механических испытаний слитков третьей серии

Место вырезки образца из слитка	Направление маг- нитного поля и вытягива- ния слитка	AAzzBB			AzBxCy		
		Временное сопротив- ление разруше- нию при растяже- нии, $\sigma_B$ , МПа	Относи- тельное удлине- ние, $\delta$ %	Твер- дость, НВ	Временное сопротив- ление разруше- нию при растяже- нии, $\sigma_B$ , МПа	Относи- тельное удлине- ние, $\delta$ %	Твер- дость, НВ
Поверх- ность	Без ЭМП	500	24	125	500	24	125
$\frac{1}{2}$ R		485	24	121	490	26	123
Центр		465	26	120	470	27	118
Поверх- ность	Встреч- ное	490	28	124	490	28	123
$\frac{1}{2}$ R		485	28	122	485	29	122
Центр		470	30	121	480	30	120
Поверх- ность	Соглас- ное	475	33	119	475	36	117
$\frac{1}{2}$ R		470	34	117	475	36	117
Центр		470	35	117	470	37	117

Из табл. 31 видно, что относительное удлинение слитков при электромагнитном воздействии в случае соединения катушек обмотки индуктора схемой  $AzBxCy$  и при совпадающих направлениях магнитного поля и вытягивания слитка увеличилось на 15...17%. Такая величина относительного удлинения обеспечивает запас пластичности для дальнейшей обработки давлением полученных слитков.

Во всех слитках, отлитых в данной серии эксперимента, содержание бериллия составляло 2,0...2,2%. На рис. 81 представлено распределение содержания бериллия по сечению слитка. На рис. 82 приведена микроструктура слитков бериллиевой бронзы, отлитых в третьей серии экспериментов.

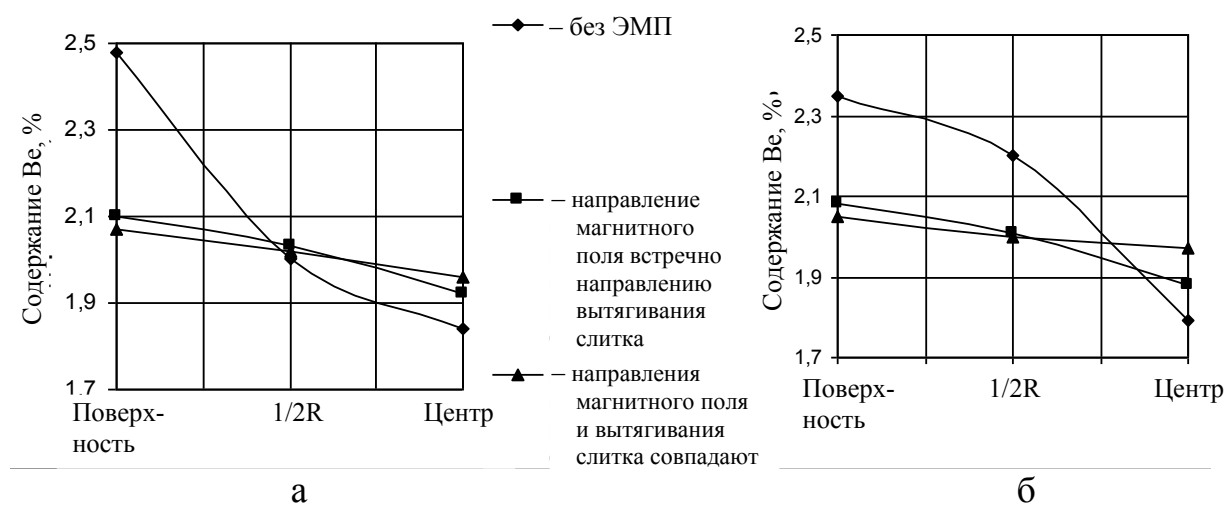


Рис. 81. Распределение бериллия по сечению слитка: а – для схемы соединения AAzzBB; б – для схемы соединения  $AzBxCy$

Без ЭМП

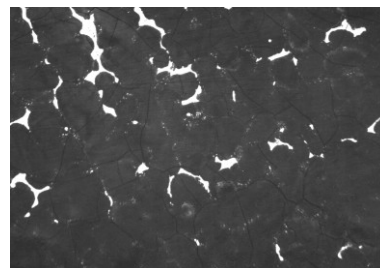
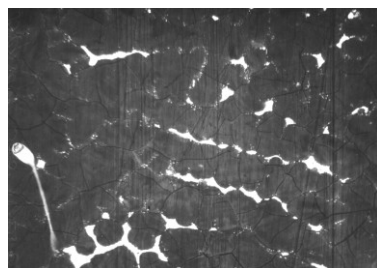
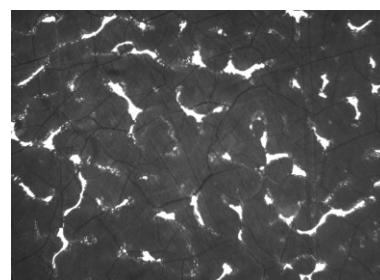
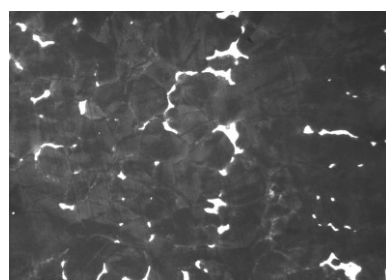


Схема соединения катушек индуктора  
AAzzBB AzBxCy

Направление  
магнитного  
поля встречно  
направлению  
вытягивания  
слитка



Направления  
магнитного  
поля  
и вытягивания  
слитка  
совпадают

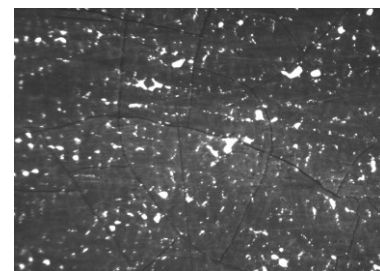
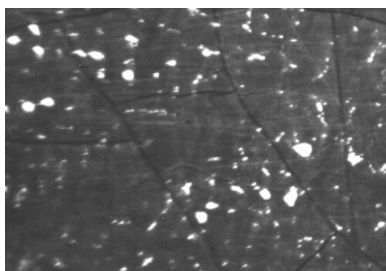


Рис. 82. Микроструктура слитков сплава БрБ2 (x200)

Наибольшее измельчение твердой составляющей бериллиевой бронзы ( $\gamma$ -фазы) наблюдается в том случае, когда катушки обмотки соединены по схеме AzBxCy и направление магнитного поля совпадает с направлением вытягивания слитка. Сильное измельчение  $\gamma$ -фазы в этом случае связано, прежде всего, именно с понижением уровня жидкого металла в кристаллизаторе, что в свою очередь обеспечивает интенсивное перемешивание расплава. При усилении интенсивности перемешивания происходит обламывание значительного количества растущих дендритов, а потоки металла, вызванные электромагнитными силами, переносят обломки дендритов по всему объему лунки жидкого металла.

Таким образом, изучив структуру и свойства сплава при воздействии различных режимов ЭМП (силы тока, напряжения и уровня металла в кристаллизаторе при литье слитков бериллиевой бронзы) в трех сериях экспериментов, можно сделать вывод. Во-первых, наиболее равномерная макроструктура наблюдается при наложении электромагнитных полей, направление которых совпадает с направлением вытягивания слитка. Во-вторых, измельчение структурных составляющих зависит от

интенсивности перемешивания, т. е. от линейной плотности тока (силы тока), а понижение питающего напряжения приводит к более равномерному распределению силы тока по фазам и более равномерному распределению структурных составляющих. Следует отметить, что понижение уровня металла на 80...100 мм в кристаллизаторе позволяет электромагнитным полям глубже проникнуть в кристаллизующийся расплав и повысить интенсивность перемешивания. Поэтому в четвертой серии экспериментов было отлито 5 слитков, причем 3 слитка отлиты со схемой соединения  $AzBxCy$  (так как структура и механические свойства бериллиевой бронзы наиболее благоприятны для дальнейшей пластической деформации) и по одному слитку со схемами соединения  $AAzzBB$  и  $BAazzB$  с изменением уровня расплава в кристаллизаторе.

Первоначально было отлито 3 слитка со схемами  $AzBxCy$ ,  $AazzBB$  и  $BAazzB$  соединения катушек обмотки. Скорость литья составляла 5,2 м/ч, питающее напряжение 195 В (средняя величина по сравнению с первым и вторым экспериментом), температура расплава при заливке составила 1090 °С. Электрические параметры при величине питающего напряжения  $U = 195$  В приведены в табл. 32. Макроструктура полученных слитков показана на рис. 83.

Таблица 32

Электрические параметры фаз индуктора в зависимости  
от направления магнитного поля

Направления магнитного поля и вытягивания слитка	Фаза	$AAzzBB$			$AzBxCy$			$BAazzB$		
		$U, В$	$I, А$	$P, Вт$	$U, В$	$I, А$	$P, Вт$	$U, В$	$I, А$	$P, Вт$
Встречное Согласное	$A$	112	190,0	4000	106	215,0	3500	110	232,5	3000
		112	200,0	3500	110	205,0	4000	110	220,0	8000
Встречное Согласное	$B$	110	177,5	5000	111	200,0	5000	110	220,0	8500
		112	177,5	2000	110	200,0	1500	110	225,0	1000
Встречное Согласное	$C$	110	177,5	3000	111	190,0	3000	112	175,0	4000
		112	180,0	5000	112	190,0	4000	112	175,0	4000

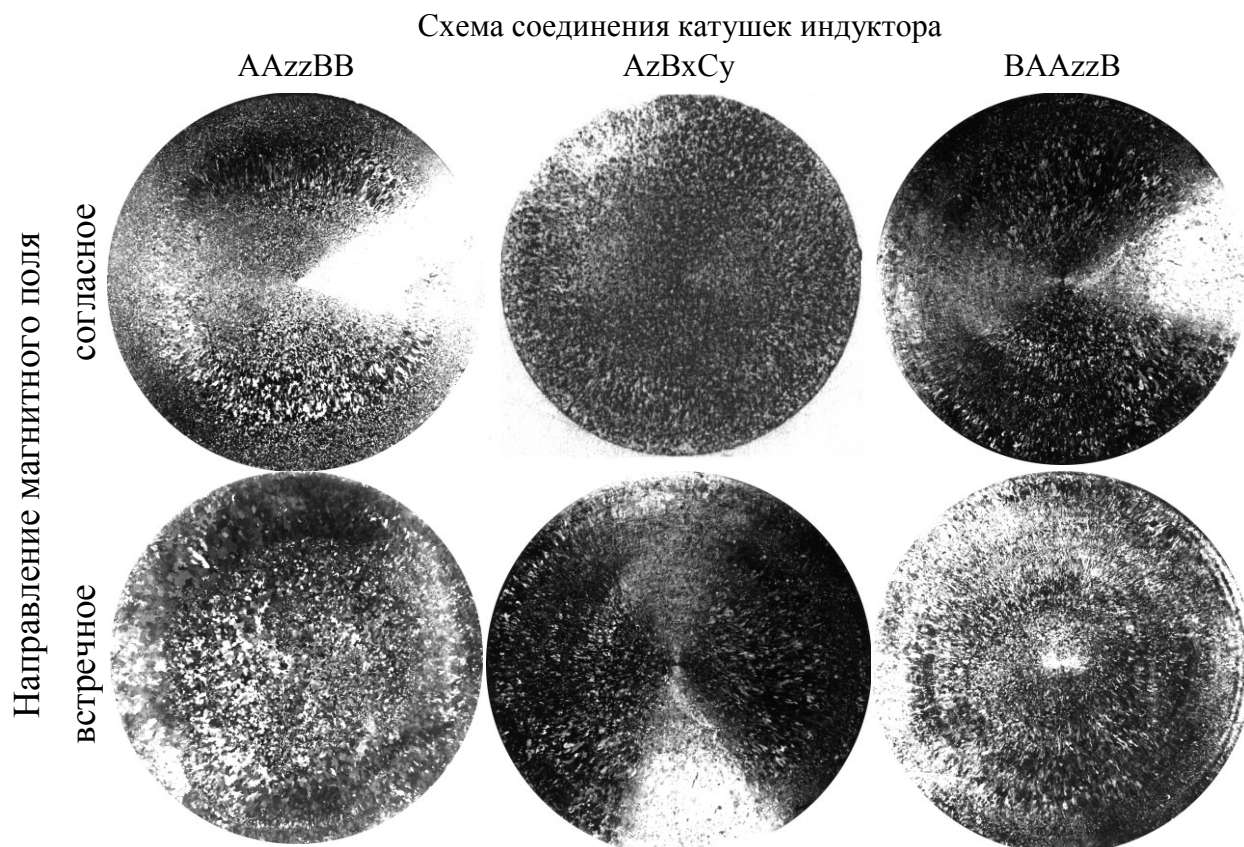


Рис. 83. Макроструктура слитков диаметром 163 мм сплава БрБ2

По данным табл. 32 можно сказать, что при схеме соединения катушек индуктора типа BAazzB разброс значений силы тока по фазам составляет 45,0...57,0 А, а значит, и структура по сечению слитка, отлитого при данной схеме соединения, неравномерна и носит слоистый характер (рис. 83). Среднее значение силы тока (198,3 А) больше при схеме соединения AzBxCy, чем при схеме соединения AAzzBB (185,8 А), следовательно, и интенсивность перемешивания при схеме соединения AzBxCy будет выше, поэтому макроструктура полученных слитков при этой схеме соединения мелкозернистая и отсутствует зона столбчатых кристаллов.

Остальные два слитка отлиты при схеме соединения катушек обмотки индуктора AzBxCy. Один из них отлит с тем же питающим напряжением, но уровень металла в кристаллизаторе поддерживался на расстоянии 100...120 мм от верхнего фланца кристаллизатора. Ниже опускать уровень металла в кристаллизаторе нецелесообразно из-за большой вероятности прорыва жидкого металла и возникновения горячих трещин вследствие того, что лунка жидкого металла выходит за пределы кристаллизатора и попадает в зону вторичного струйного охлаждения. Второй слиток отлит с повышенным питающим напряжением  $U = 230$  В (для увеличения линейной плотности тока и интенсивности перемешивания расплава), а уровень металла в кристаллизаторе понижен на 80...100 мм. Электрические параметры при данных режимах приведены в табл. 33, макроструктура слитков – на рис. 84.

Таблица 33

## Электрические параметры фаз индуктора

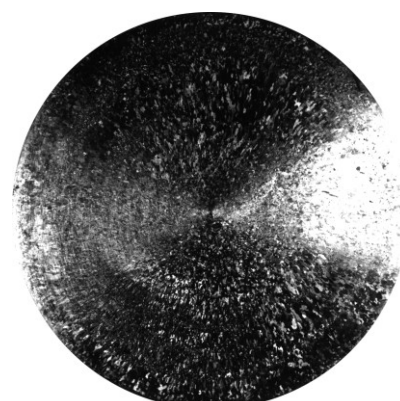
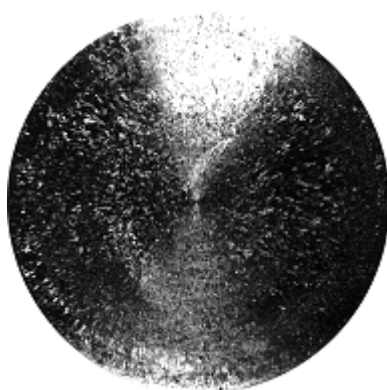
Направления магнитного поля и вытягивания слитка	Фаза	Питающее напряжение 195 В уровень металла в кристаллизаторе понижен на 100...120 мм			Питающее напряжение 230 В, уровень металла в кристаллизаторе понижен на 80...100 мм		
		$U$ , В	$I$ , А	$P$ , Вт	$U$ , В	$I$ , А	$P$ , Вт
Встречно Согласно	$A$	110	208,0	4000	136	267,5	5000
		112	215,0	5000	132	272,5	8000
Встречно Согласно	$B$	110	197,5	5500	136	257,5	9000
		112	202,5	2000	132	267,5	3500
Встречно Согласно	$C$	112	190,0	3000	136	240,0	5500
		112	190,0	4000	136	237,5	7000

Уровень металла в кристаллизаторе понижен

на 100...120 мм

на 80...100 мм

Направление  
магнитного  
поля встречно  
направлению  
вытягивания  
слитка



Направления  
магнитного  
поля  
и вытягивания  
слитка  
совпадают



Рис. 84. Макроструктура слитков диаметром 163 мм сплава БрБ2



Следствием понижения уровня металла в кристаллизаторе и тем самым увеличения интенсивности перемешивания расплава является измельчение макроструктуры слитка. Подтверждением этого является и повышенное значение силы тока (на 15...25 А) при том же напряжении ( $U = 195$  В) (табл. 34). При увеличении напряжения до значения 230 В при схеме соединения катушек обмотки AzBxCy сила тока по фазам увеличивается, следовательно, и увеличивается и интенсивность перемешивания. Макроструктура слитка в данном случае мелкозернистая, но неравномерная по сечению слитка (рис. 83). Такая неравномерность распределения зерен является следствием достаточно большой величины разброса значений силы тока по фазам. Разброс величин (в 20...30 А) обуславливает различную интенсивность перемешивания по сечению слитка.

Изменение механических свойств по сечению слитка представлено на рис. 85.

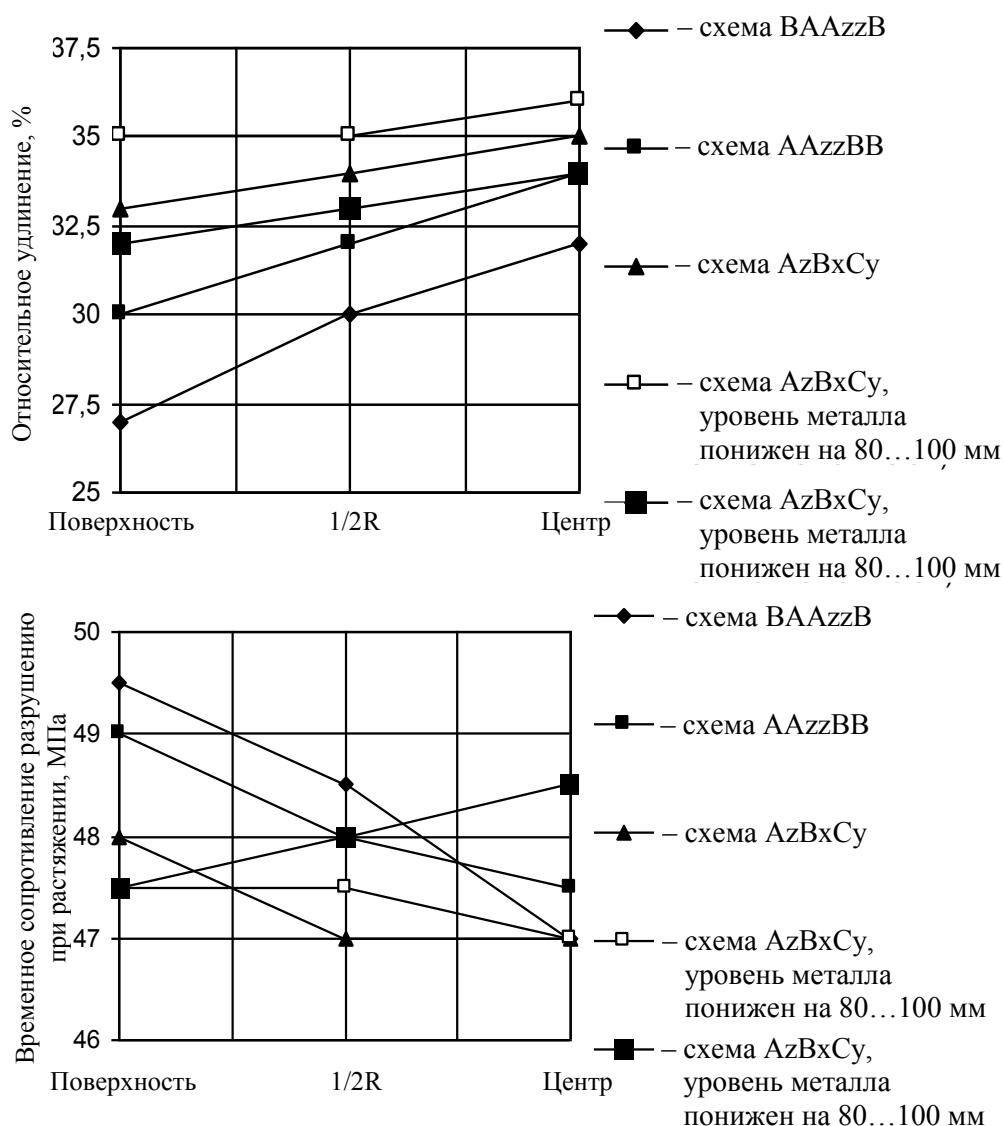


Рис. 85. Механические свойства опытных слитков сплава БрБ2



Результаты испытаний механических свойств по сечению слитка показали, что вследствие измельчения структуры относительное удлинение образцов увеличилось на 4...8 % в сравнении с относительным удлинением слитков, отлитых с использованием ЭМП расплава, но при стандартном уровне металла в кристаллизаторе. Достаточно мелкая структура слитка, отлитого по схеме AzBxCy, где уровень металла был понижен на 100...120 мм, не привела к увеличению значений относительного удлинения (величина относительного удлинения составила 32,0...33,0%, что меньше значения  $\delta$  при литье слитка по той же схеме, но с понижением уровня металла в кристаллизаторе на 80...100 мм). Прочностная характеристика – временное сопротивление разрушению при растяжении – распределена более равномерно в случае понижения уровня металла в кристаллизаторе и несколько ниже в сравнении со значениями  $\sigma_B$  контрольного слитка и слитков, отлитых при стандартном уровне металла в кристаллизаторе. Микроструктура слитков сплава БрБ2 показана на рис. 86.

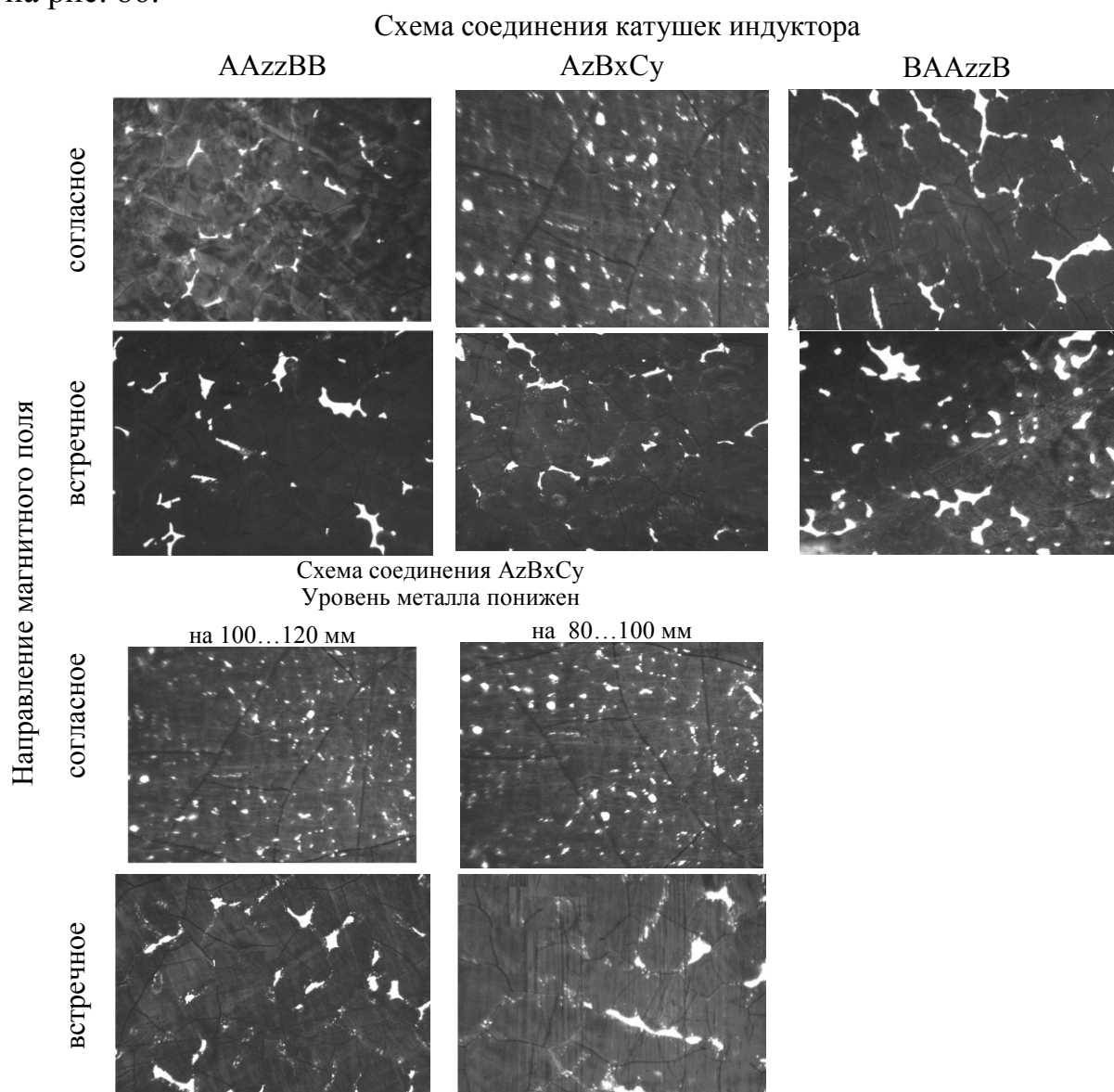


Рис. 86. Микроструктура слитков сплава БрБ2

Как видно из рис. 86, наиболее мелкая (0,014...0,016 мм) и равномерно распределенная  $\gamma$ -фаза по сечению слитка наблюдается у образца, вырезанного из слитка, отлитого при соединении катушек обмотка индуктора схемой AzVxCy, при питающем напряжении равном 195 В и согласном направлении сил магнитного поля и направлении вытягивания слитка. Включение катушек обмотки не классическим способом ВААzzВ даже при пониженном уровне металла в кристаллизаторе не дает равномерного распределения  $\gamma$ -фазы. Фаза  $\gamma$  располагается по границам зерен в поверхностных слоях слитка, центральная часть слитка обеднена. Вероятнее всего это связано с неравномерностью распределения сил электромагнитного перемешивания вследствие неравномерного распределения силы токов по фазам. Сильно пониженный уровень жидкого металла в кристаллизаторе существенно не сказался как на механических свойствах сплава, так и на распределении  $\gamma$ -фазы, особенно в случае встречного направления электромагнитного поля по отношению к направлению вытягивания слитка. Возможно, это связано с тем, что в нижней области лунки, прилегающей к ее дну, наблюдаются недостаточно сильные потоки жидкого металла, которые не могут обеспечить постоянный приток новых центров кристаллизации (обломков дендритов), вследствие чего вероятность измельчения размеров зерна и  $\gamma$ -фазы гораздо меньше, а возрастает вероятность формирования крупной столбчатой структуры.

### **3. 3. Влияние скорости литья на качество слитков сплава БрБ2**

Известно, что скорость литья оказывает существенное влияние на процесс формирования структуры и свойств слитков. Предельная скорость литья, как правило, ограничена двумя факторами. Во-первых, большой вероятностью образования трещин и, во-вторых, возможностью прорыва жидкого металла у нижнего основания кристаллизатора.

Для более полного изучения распределения  $\gamma$ -фазы по сечению слитка проводилась пятая серия экспериментов, где было отлито 8 слитков. Схема соединения катушек была постоянной AzVxCy, направление магнитного поля и направление вытягивания слитка совпадали, питающее напряжение составляло 190 В. Отливка всех слитков проводилась с пониженным на 150...200 мм уровнем металла от верхнего фланца кристаллизатора. В пятой серии экспериментов изучалось влияние скорости литья на структуру слитка, на распределение  $\gamma$ -фазы и на ее размер. Известно, что при увеличении скорости литья увеличивается теплоотвод с поверхности слитка, вследствие чего измельчается структура слитка. Было отлито по 2 слитка для каждой скорости литья, м/ч: 1 и 2 при 4,4; 3 и 4 при 5,0; 5 и 6 при 5,4; 7 и 8 при 5,7. Бесконечно повышать

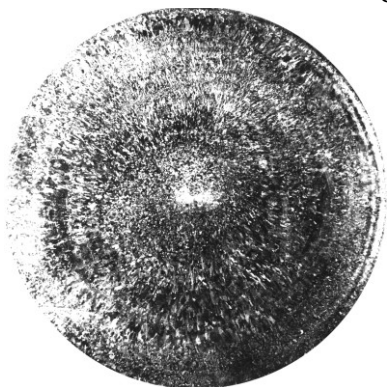
скорость литья невозможно из-за увеличения размера лунки жидкого металла, в результате этого величина корочки затвердевшего сплава при выходе из кристаллизатора очень мала и возможен прорыв металла. При литье изменялись электрические параметры, которые приведены в табл. 35. Макроструктура полученных слитков приведены на рис. 88.

Таблица 35

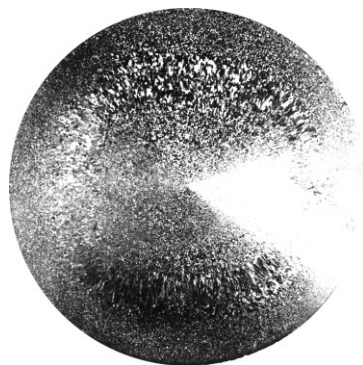
Электрические параметры фаз индуктора в зависимости  
от направления магнитного поля

Фаза	$U$ , В	$I$ , А	$P$ , Вт	$U$ , В	$I$ , А	$P$ , Вт
Скорость литья 4,4 м/ч						
	Слиток 1			Слиток 2		
А	108	208,0	4500	106	200,5	5500
В	108	200,0	2000	108	192,5	3000
С	109	195,5	4000	109	182,5	4500
Скорость литья 5,0 м/ч						
	Слиток 3			Слиток 4		
А	110	205,0	5500	109	206,0	5500
В	111	200,0	3000	111	200,0	3000
С	111	188,0	5000	111	187,5	5000
Скорость литья 5,4 м/ч						
	Слиток 5			Слиток 6		
А	111	210,0	5500	110	207,5	5500
В	112	200,0	3000	112	201,0	3000
С	112	190,0	5000	113	196,0	5000
Скорость литья 5,7 м/ч						
	Слиток 7			Слиток 8		
А	113	208,5	5500	112	205,0	5000
В	113	198,5	3000	113	192,5	3000
С	116	185,0	5000	115	180,0	5000

Скорость литья 4,4 м/ч

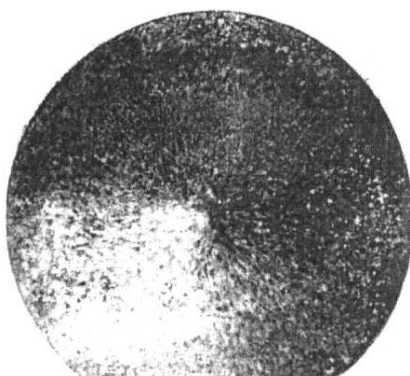


Слиток 1

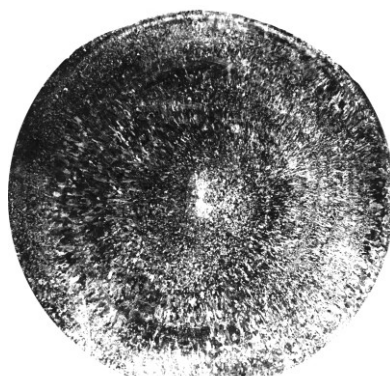


Слиток 2

Скорость литья 5,0 м/ч



Слиток 3



Слиток 4

Скорость литья 5,4 м/ч



Слиток 5

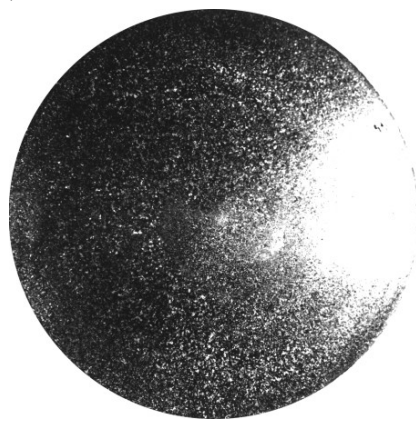


Слиток 6

Скорость литья 5,7 м/ч



Слиток 7



Слиток 8

Рис. 88. Макроструктура слитков диаметром 163 мм сплава БрБ2

Изучение макроструктуры слитков подтвердило вывод о влиянии увеличения скорости литья на измельчение зерна в слитках бериллиевой бронзы. При литье слитков бериллиевой бронзы в промышленных условиях без электромагнитного перемешивания скорость вытягивания слитков несколько больше (6,0 м/ч). Прорыв жидкого металла после выхода слитка из кристаллизатора при литье с такой скоростью и использовании ЭМП обусловлен тем, что, как уже говорилось, при воздействии ЭМП вынужденные конвективные потоки обламывают ветви дендритов, растущих от поверхности слитка к центральной его части, и как бы «подмывают» твердую корочку, в связи с чем толщина корочки затвердевшего металла становится меньше.

Распределение механических свойств по сечению слитка приведено на рис. 89.

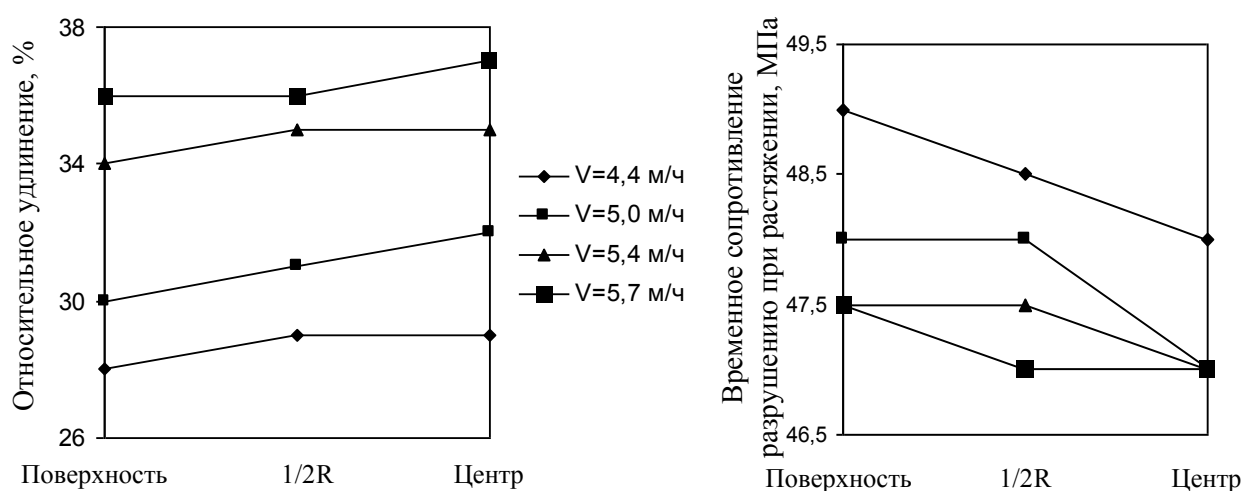
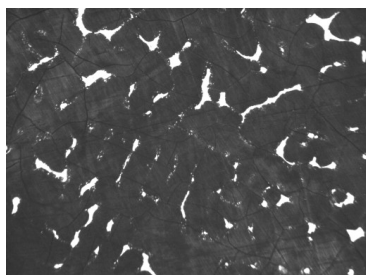


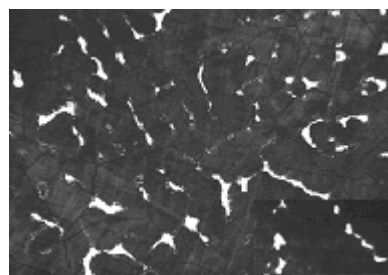
Рис. 89. Распределение механических свойств по сечению слитка

Механические свойства всех образцов слитков бериллиевой бронзы распределены достаточно равномерно по сечению слитка. Это связано с равномерным распределением  $\gamma$ -фазы по сечению слитка в отличие от слитков, отлитых без ЭМП, где в результате ликвации поверхностные слои слитка обогащены бериллием и образование большого количества  $\gamma$ -фазы в периферийных слоях слитка обуславливает значительный разброс величин механических свойств по сечению слитка. Также из полученных графиков видно, что значения относительного удлинения увеличиваются с повышением скорости литья слитков при незначительном снижении временного сопротивления при растяжении. Это, вероятнее всего, связано также с более сильным измельчением структурных составляющих в результате повышенного теплоотвода с поверхности слитка, зависящего от скорости литья. Распределение  $\gamma$ -фазы в образцах слитков бериллиевых бронз представлено на рис. 90.

Скорость литья 4,4 м/ч

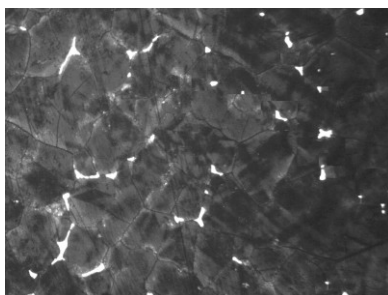


Слиток 1

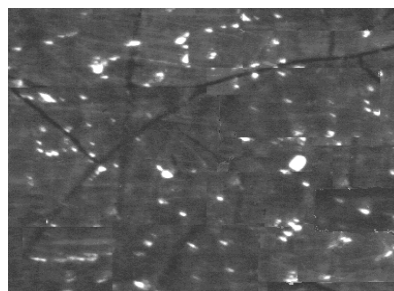


Слиток 2

Скорость литья 5,0 м/ч

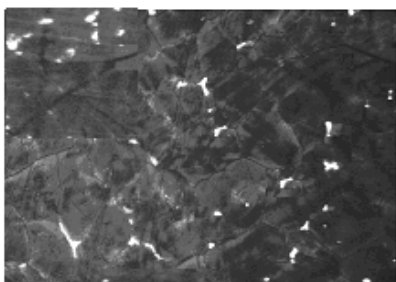


Слиток 3

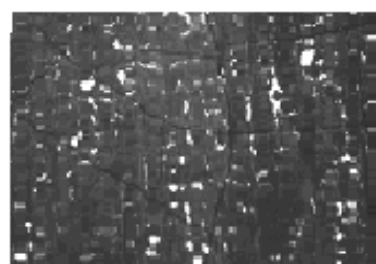


Слиток 4

Скорость литья 5,4 м/ч

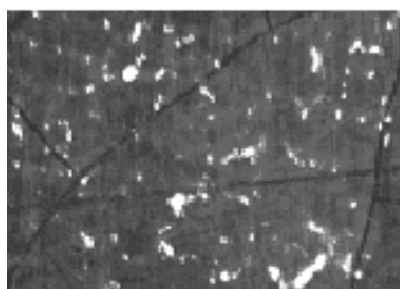


Слиток 5

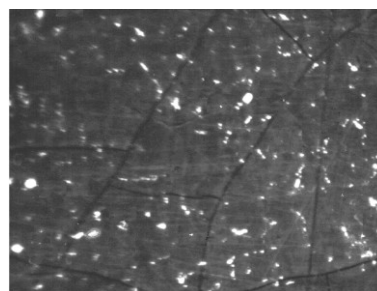


Слиток 6

Скорость литья 5,7 м/ч



Слиток 7



Слиток 8

Рис. 90. Микроструктура образцов слитков сплава БрБ2

Фаза  $\gamma$  распределена по сечению слитка во всех случаях равномерно. Размер  $\gamma$ -фазы в исследуемых образцах составляет 0,009...0,016 мм как в поверхностных слоях, так и в центральной части слитка. Данный размер и распределение  $\gamma$ -фазы обуславливает высокий запас пластичности металла при деформации слитков.



### 3. 4. Влияние термической обработки на структуру и свойства бериллиевых бронз

Бериллиевые бронзы являются дисперсионно-твердеющими сплавами благодаря резкому снижению растворимости бериллия в меди при снижении температуры. Упрочнение стареющих сплавов определяется прочностью образующихся частиц выделений, их объемной долей, формой, кристаллической структурой, типом связи с матрицей, уровнем напряжений на границе матрица-выделение и степенью дисперсности. По данным работы [11] максимальное упрочнение достигается, когда расстояние между частицами составляет  $10^{-5} \dots 10^{-6}$  см или 50...100 межатомных расстояний и их размер (диаметр)  $10^{-7} \dots 10^{-6}$  см при равномерном их распределении. Наиболее эффективными для упрочнения являются зоны Гинье-Престона (ГП) или зародыши метастабильных фаз, когерентных или полукogerентных с матрицей. Получение большой объемной доли упрочняющих частиц при их дисперсности или высокой плотности их распределения может быть результатом увеличения концентрации в сплаве основного пересыщенного компонента. Однако увеличение концентрации бериллия свыше 1,2% приводит лишь к увеличению количества избыточной фазы, образующейся в процессе перитектической реакции. В результате прочностные свойства не улучшаются, но резко снижается пластичность, увеличивается склонность к разрушению, ухудшается релаксационная стойкость, и в итоге уменьшается конструктивная стойкость изделий. Упругие элементы, работающие в условиях повторно-переменных нагрузок, должны иметь мелкозернистое строение и приобретать высокое упрочнение в результате закалки и старения. Мелкозернистое строение бронзы можно получить только после значительной предварительной пластической деформации и последующего кратковременного нагрева под закалку при температуре 770...780°C. Бронза будет мелкозернистой, если в ее структуре при повышенном содержании бериллия будут равномерно распределены включения избыточной  $\gamma$ -фазы, которые препятствуют собирательной рекристаллизации кристаллов  $\alpha$ -твердого раствора при нагреве до температуры закалки. На практике используют шкалы размеров  $\gamma$ -фазы и ее распределения, по которым ведется приемка и сдача бериллиевой бронзы.

Наибольший уровень упрочнения бериллиевых бронз связан с образованием частиц метастабильной  $\gamma'$ -фазы в виде пластинок толщиной 5...10 мкм, параллельных  $\{100\}$  и когерентно связанных с матричной фазой. В результате вокруг частиц возникают значительные упругие искажения, определяющие тетрагональность решетки  $\gamma''$ -фазы и сильное возрастание угла разворота макроблоков решетки матрицы (до  $10^\circ$  и даже более) вокруг одной или двух осей  $\langle 100 \rangle$  [8]. Такой сильный разворот

блоков не является чисто упругим и приводит к образованию дислокаций и других дефектов строения, что вносит свой вклад в рост упрочнения, которое достигает максимального значения при наибольшей плотности выделяющихся частиц и максимальной амплитуде поля вокруг частиц.

Оптимальные режимы термической обработки бериллиевых бронз представлены в табл. 36, а уровень механических и технологических свойств этих сплавов приведен в табл. 37.

Таблица 36

Оптимальные режимы старения бериллиевых бронз

Марка бронзы	Режим 1		Режим 2	
	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$
БрБ2,5	320	3	340	2
БрБ2	320	4...5	340	1,5...2
БрБНТ1,9	320	4	340	2...3
БрБНТ1,7	320	5	340	3

Примечание. Для всех указанных сплавов температура закалки  $770\pm 10^\circ\text{C}$ , температура начала роста зерна  $730^\circ\text{C}$ .

Таблица 37

Механические и технологические свойства бериллиевых бронз

Марка бронзы	После закалки				После закалки и старения по оптимальному режиму	
	HV	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$\delta, \%$	$\mu^*, \text{мм}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$\delta, \%$
БрБНТ1,9	90...110	400...500	38...45	10...11	1150...1250	4...6
БрБ2	90...100	400...500	38...40	10...12	1150...1250	4...6
БрБ2,5	90...110	400...500	—	7...8	—	—
БрБНТ1,7	90...100	300...400	45...50	10...15	1000...1100	5...7

\* Глубина вытяжки по Эриксену для  $h=0,3 \text{ мм}$ .

Наибольшим пределом упругости обладает бронза БрБ2,5, несколько меньшим – БрБНТ1,9, далее – БрБ2. Самое низкое значение свойственно сплаву БрБНТ1,7. Одновременно с возрастанием предела упругости при старении бронзы происходит увеличение твердости и временного сопротивления разрыву.



### **3. 5. Формирование структуры и свойств заготовок из бериллиевой бронзы при горизонтальном непрерывном литье**

Проволока и прутки из бериллиевой бронзы широко используются в машино- и приборостроении для изготовления пружин различного назначения вследствие того, что бериллиевые бронзы являются сплавами, обладающими уникальным комплексом свойств: высокой тепло- и электропроводностью, износостойкостью, сопротивлением усталостному разрушению, ползучести, коррозионной стойкостью, жаропрочностью, твердостью и упругостью в сравнении с другими сплавами на основе меди.

Особенностью бериллиевых бронз является то, что они являются дисперсионно твердеющими сплавами. Структура этих сплавов при комнатной температуре двухфазная и состоит из  $\alpha$  - твердого раствора и  $\gamma$ -твердого раствора [7]. Упрочняющая фаза  $\gamma$  является упорядоченным раствором на основе химического соединения CuBe.

Традиционная технология производства проволоки и прутков из бериллиевой бронзы включает литье слитков круглого сечения большого диаметра (163-200 мм) методом вертикального полунепрерывного литья, последующее их прессование на горизонтальных гидравлических прессах на заготовку для последующей прокатки, прокатку прессованной заготовки и последующее волочение катаной заготовки до требуемого диаметра проволоки или прутков.

Известно, что структура сплава в литом состоянии определяет возможность его дальнейшей пластической обработки и в конечном итоге – эксплуатационные свойства готовых изделий. При литье слитков больших диаметров структура сплава в литом состоянии неравномерная и состоит из матрицы ( $\alpha$ -твердого раствора) и упрочняющей  $\gamma$ -фазы, частицы которой неравномерно распределены по сечению слитка, а также имеют крупные размеры и остроугольную форму (рис. 91). В литом состоянии слитки бериллиевой бронзы невозможно подвергать дальнейшей пластической обработке (прессованию заготовки для прокатки), поэтому для облагораживания структуры слитков и равномерного распределения упрочняющей фазы по сечению слитка для достижения равномерных свойств по сечению и длине готовой продукции проводят их гомогенизацию в течение 24...30 часов.

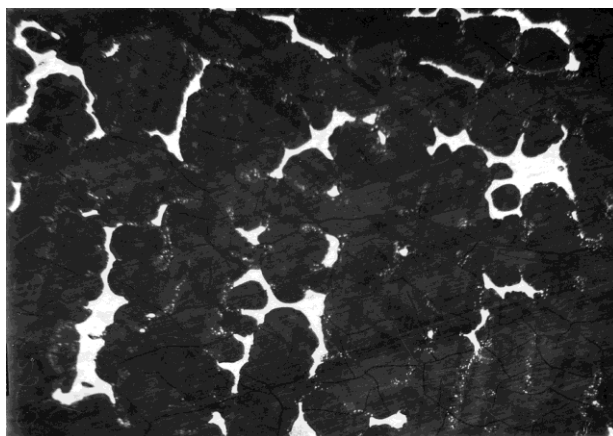


Рис. 91. Микроструктура слитка бериллиевой бронзы марки БрБ2 диаметром 190 мм (увеличение  $\times 200$ ). Белые участки –  $\gamma$ -фаза

Одним из способов измельчения и обеспечения равномерного распределения структурных составляющих сплавов является увеличение скорости кристаллизации при литье заготовок. Увеличения скорости кристаллизации расплава можно добиться за счет уменьшения сечения литой заготовки.

В связи с вышеизложенным была поставлена задача изучить особенности формирования структуры литых заготовок малого сечения из бериллиевой бронзы марки БрБ2 при горизонтальном непрерывном литье и на основании полученных результатов разработать технологический регламент горизонтального непрерывного литья заготовок из бериллиевой бронзы для непосредственного волочения, минуя предварительные операции термической обработки, прессования и прокатки, обеспечивающий получение мелкой и равномерно распределенной в сечении заготовки упрочняющей  $\gamma$ -фазы.

Для производства прутков и проволоки из бериллиевой бронзы марки БрБ2 в основном используется катаная заготовка диаметром 14 мм, в связи с этим отработку режимов горизонтального непрерывного литья заготовок из бериллиевой бронзы проводили для диаметра заготовки 14 мм.

Плавка бериллиевой бронзы и литье заготовок производились на установке горизонтального непрерывного литья. В качестве шихтовых материалов использовали медь катодную марки не ниже М1к, никель первичный марки не ниже Н1, лигатуру медно-бериллиевую марки МБ-1, отходы бериллиевой бронзы БрБ2. Покров металла в плавильной камере печи – графитовая крошка (бой графита), в раздаточной – чешуйчатый

графит. Под крышку над расплавом производилась подача защитного генераторного газа.

В ходе экспериментов были определены режимы горизонтального непрерывного литья заготовок из бериллиевой бронзы марки БрБ2 диаметром 14 мм (табл. 38), обеспечивающие получение заготовок без наружных и внутренних дефектов.

Таблица 38

Технологические режимы горизонтального непрерывного литья заготовок из бериллиевой бронзы марки БрБ2 диаметром 14 мм

Номер режима	Температура литья, °С	Перепад температуры охлаждающей воды в кристаллизаторе, °С	Соотношение рабочего и холостого хода	Шаг, мм	Количество циклов, мин <sup>-1</sup>	Средняя скорость вытягивания, мм/мин
1	1170...1180	20...25	1:2	3,5...4	20...23	80
2	1170...1180	20...25	1:2	5...5,5	22...24	120
3	1170...1180	20...25	1:2	6...6,5	20...23	140
4	1170...1180	20...25	1:2	7...8	20...23	160

Как видно из табл. 38, подобранные режимы горизонтального непрерывного литья заготовок из бериллиевой бронзы обеспечивают разную среднюю скорость вытягивания заготовок, следовательно, и разную скорость их кристаллизации. Как известно, скорость кристаллизации определяет процесс формирования макро- и микроструктуры сплава. В связи с этим, для выбора режима горизонтального непрерывного литья, обеспечивающего формирование наиболее благоприятной структуры литой заготовки из бериллиевой бронзы для дальнейшей обработки волочением, необходимо провести анализ макро- и микроструктуры заготовок, отлитых по разным режимам. Макроструктура заготовок в зависимости от средней скорости вытягивания представлена на рис. 92, а микроструктура – на рис. 93.

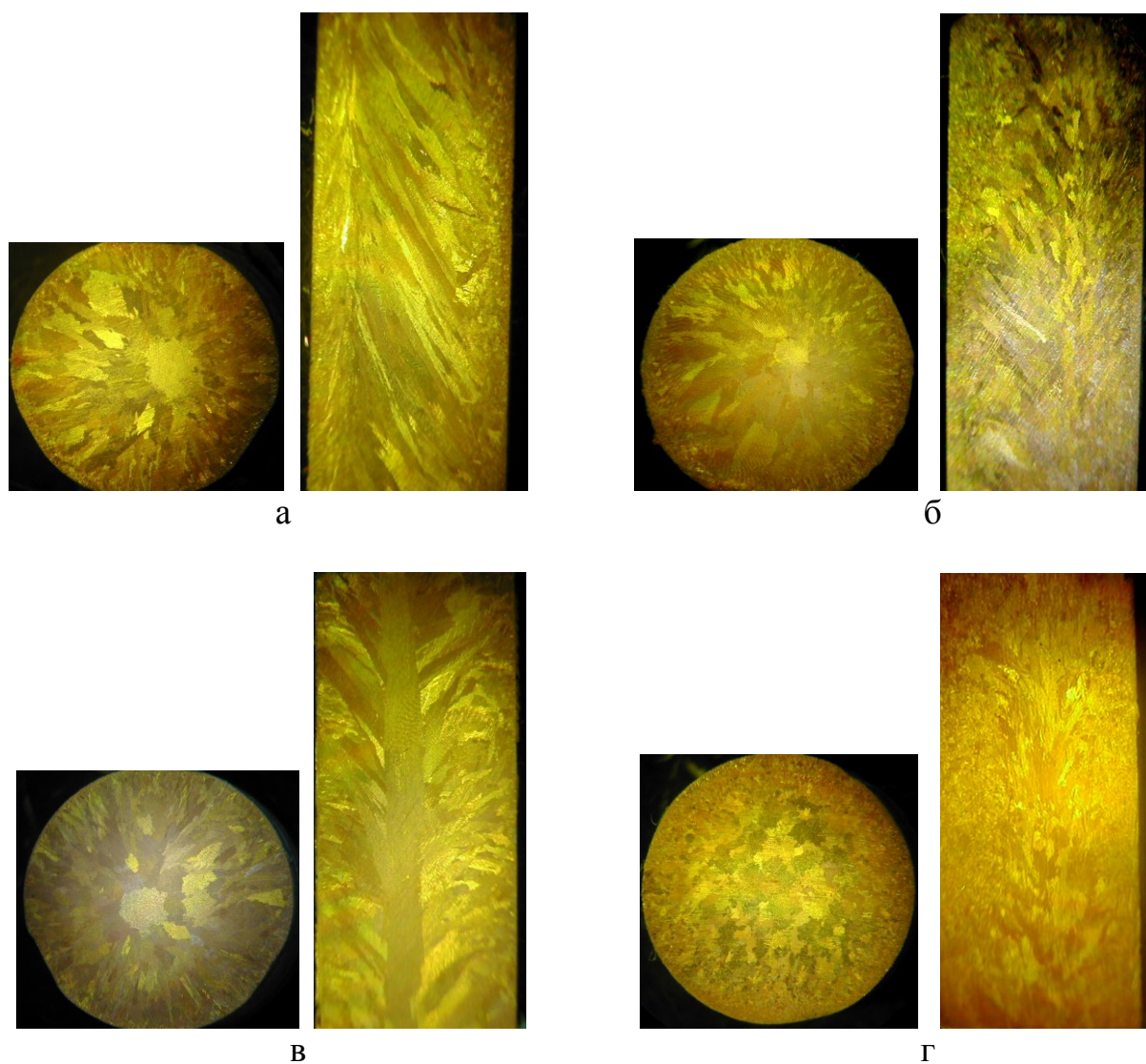


Рис. 92. Макроструктура заготовок диаметром 14 мм из бериллиевой бронзы марки БрБ2, отлитых при скорости вытягивания, мм/мин: а – 80; б – 120, в – 140; г – 160

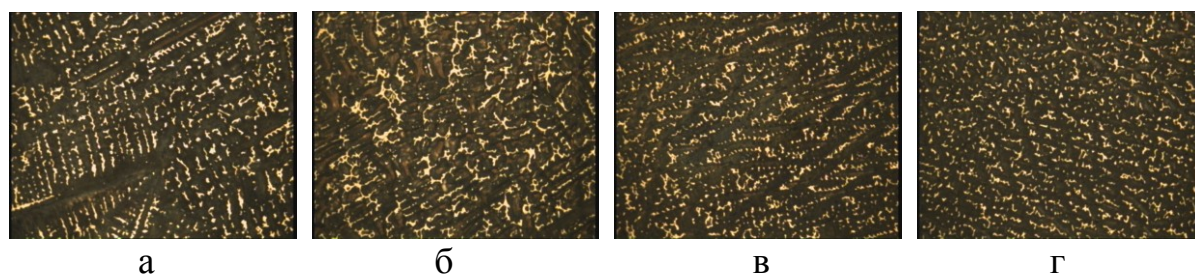


Рис. 93. Макроструктура заготовок диаметром 14 мм из бериллиевой бронзы марки БрБ2, отлитых при скорости вытягивания, мм/мин: а – 80; б – 120, в – 140; г – 160 (увеличение x200). Светлые участки –  $\gamma$ -фаза

По результатам металлографического исследования макро- и микроструктуры заготовок из бериллиевой бронзы марки БрБ2 можно сделать вывод, что при низкой скорости вытягивания (80 мм/мин) формируется крупная столбчатая структура (рис. 92, а) и наблюдается значительное смещение теплового центра кристаллизующейся заготовки относительно геометрического. Кроме того, упрочняющая  $\gamma$ -фаза выделяется в виде крупных игольчатых частиц (рис. 93, а), что ухудшает обрабатываемость заготовки давлением в холодном состоянии и требует проведения предварительной операции гомогенизации для измельчения частиц  $\gamma$ -фазы и равномерного распределения их по сечению заготовки. При увеличении скорости вытягивания смещение теплового центра заготовки относительно геометрического уменьшается и при скорости вытягивания 160 мм/мин смещение практически отсутствует и наблюдается формирование равноосной мелкозернистой структуры (рис. 92, г). Анализ микроструктуры литой заготовки из бериллиевой бронзы показал, что при увеличении скорости вытягивания до 160 мм/мин игольчатые частицы  $\gamma$ -фазы разбиваются и приобретают форму, близкую к округлой, а также измельчается их размер и происходит равномерное распределение упрочняющих частиц по сечению заготовки, что улучшает обрабатываемость литых заготовок давлением в холодном состоянии (рис. 93, г).

Результаты металлографического исследования полностью согласуются с результатами механических испытаний литых заготовок из бериллиевой бронзы марки БрБ2 диаметром 14 мм, отлитых методом горизонтального непрерывного литья при разных технологических режимах (табл. 39).

Таблица 39

Механические свойства литых заготовок из бериллиевой бронзы марки БрБ2 диаметром 14 мм

Средняя скорость вытягивания, мм/мин	Механические свойства		
	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	НВ, МПа
80	470...482	22...26	135...140
120	452...458	30...34	128...132
140	440...447	36...39	124...126
160	430...436	42...44	118...122

На основании результатов металлографического исследования и механических испытаний литых заготовок был выбран для промышленного применения технологический режим литья, обеспечивающий среднюю скорость вытягивания заготовок 160 мм/мин: температура литья 1170...1180°C, перепад температуры охлаждающей воды в кристаллизаторе 20...25°C, соотношение рабочего и холостого хода тянущей головки 1:2, шаг вытягивания 7...8 мм, количество циклов в минуту 20...23.

Для оценки деформируемости отлитых по вышеуказанному режиму заготовок из бериллиевой бронзы марки БрБ2 применяли следующую методику. Литые заготовки диаметром 14 мм разрезали на мерные длины, из которых изготавливали цилиндрические заготовки высотой около 20 мм торцеванием на токарном станке. Полученные образцы подвергали осадке на шлифованных бойках с применением в качестве смазки контактных поверхностей смеси чешуйчатого графита с машинным маслом для создания условий одноосного напряженного состояния при дальнейшей деформации.

Испытания проводили на вертикальном гидравлическом прессе, развивающем максимальное усилие 500 кН. При первичном нагружении выше 40 кН достигали пластического состояния металла, извлекали образец, измеряли его высоту, возобновляли слой смазки, нагружали усилием, большим первоначального на 10 кН, цикл повторяли. При обработке результатов опытов принимали, что напряжение достижения пластического состояния является сопротивлением деформации  $\sigma_s$ . Величина  $\sigma_s$  зависит от вида материала и вида его термомеханической обработки. Следует отметить, что бериллиевые бронзы допускают большое количество вариантов термомеханической обработки. В нашей работе приведено лишь небольшое количество вариантов термомеханической обработки, осуществленных на испытуемых образцах. Зависимость сопротивления деформации от относительного обжатия образцов бериллиевой бронзы при различных вариантах термомеханической обработки приведена на рис. 94.

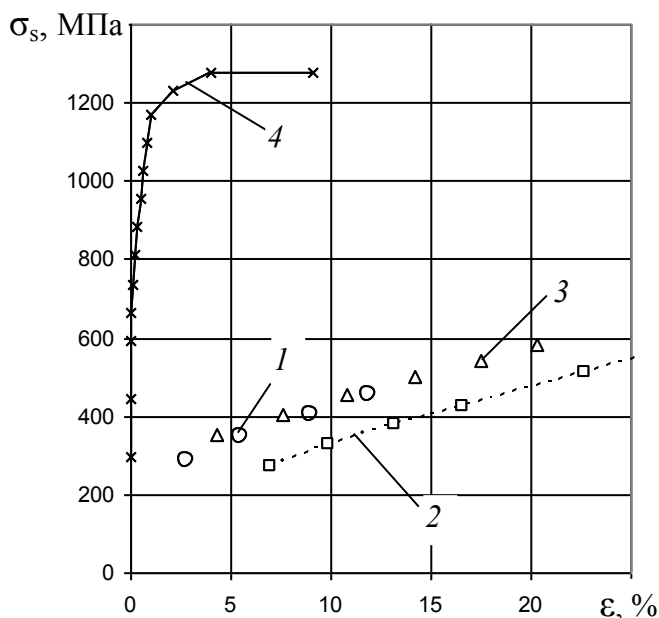


Рис. 94. Зависимость сопротивления деформации образцов бериллиевой бронзы БрБ2 диаметром 14 мм от относительного обжатия: 1 – литое состояние; 2 – состояние после закалки; 3 – состояние после отжига; 4 – состояние после закалки и старения

Выявлено, что в литом состоянии заготовки диаметром 14 мм из бериллиевой бронзы марки БрБ2, отлитые методом горизонтального непрерывного литья, могут быть подвергнуты высокой степени деформации без проведения предварительных операций термической обработки.

Закаленное состояние обеспечивали нагревом образцов литых заготовок в силитовой печи до температуры 790°C, выдержкой в течение 1 ч при этой температуре и охлаждением в воде. Зависимость 2 на рис. 92 показывает, что напряжения пластического течения в состоянии закалки уменьшились на 20...30% в зависимости от относительного обжатия. Данный факт говорит о том, что если закалка за счет быстрого охлаждения при литье и происходила, то она прошла не полностью.

Отожженное состояние обеспечивали нагревом образцов в силитовой печи до температуры 790°C, выдержкой в течение 1 ч при этой температуре и охлаждением образцов на воздухе. Как видно на рис. 92, полученные свойства практически совпали со свойствами, характерными для литого состояния. Отсюда можно сделать вывод о том, что после литья, вероятнее всего, достигается отожженное состояние, чем закаленное.

Предварительно закаленные образцы по режиму, описанному выше, подвергали старению при температуре 320°C в течение 5 ч. В результате сопротивление деформации возросло в ненагартованном состоянии до 700 МПа против 200 МПа у закаленных образцов без старения. Установлено, что сопротивление деформации термически упрочненных литых заготовок из бериллиевой бронзы возрастает с 700 до 1270 МПа, т. е. почти в два раза при применении даже небольшого относительного обжатия около 5%.

Таким образом, результаты проведенного эксперимента свидетельствуют о том, что заготовки из бериллиевой бронзы марки БрБ2, отлитые методом горизонтального непрерывного литья, могут быть подвергнуты большой степени пластической деформации в холодном состоянии без применения дополнительных операций термической обработки, а продукция, изготовленная с использованием непрерывно-литых заготовок, может быть термически упрочнена при использовании закалки с последующим старением и небольшого обжатия после термического упрочнения.

### 3. 6. Методы обработки давлением бериллиевых бронз

#### 3. 6. 1. Сопротивление деформации и характеристики технологической пластичности бериллиевой бронзы

По данным справочника [1] прочностные характеристики бериллиевой бронзы изменяются при воздействии холодной деформации в соответствии с графиками рис. 95. В соответствии с методикой В.И. Зюзина, А.В. Третьякова значения условного предела текучести могут быть приравнены к значениям сопротивления деформации.

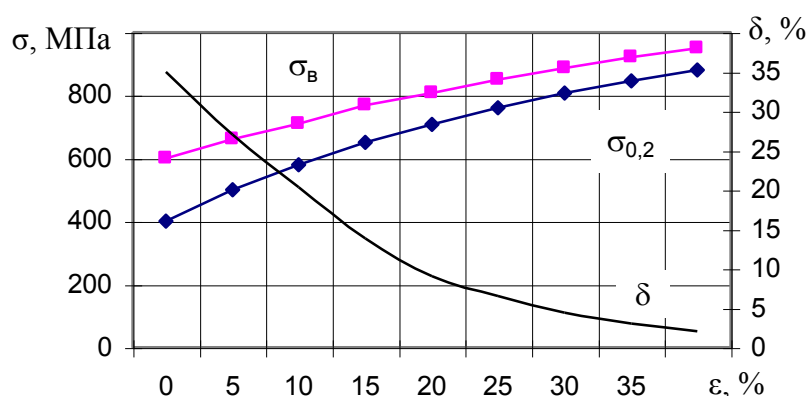


Рис. 95. Прочностные и пластические характеристики бронзы БрБ2 по данным В.И. Зюзина, А.В.Третьякова [85]

Исследования фирмы BRUSH WELLMAN показывают несколько более высокий уровень пластических свойств бериллиевой бронзы C17200 (рис. 96), не прошедшей термического упрочнения.

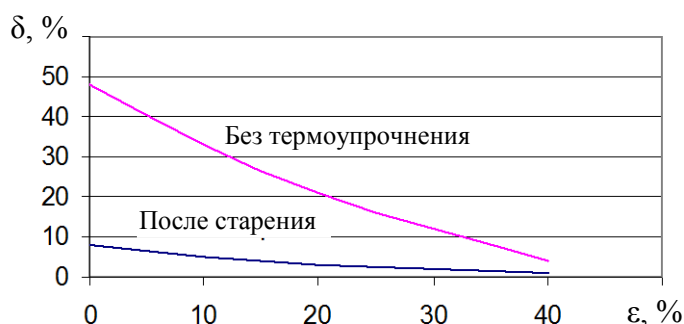


Рис. 96. Пластические характеристики бериллиевой бронзы Alloy 25 (ASTM C17200: 1,8...2,0% Be, min 0,2% Co+Ni) по данным фирмы BRUSH WELLMAN [86]



В термически упрочненном состоянии пластические свойства оказываются примерно в пять раз ниже по отношению к исходному состоянию.

Для бериллиевой бронзы C17510 с пониженным содержанием бериллия и повышенным содержанием никеля пластические свойства в термоупрочненном состоянии при нагартовке снижаются гораздо медленнее (рис.97), что делает возможным упрочнение этого материала холодной деформацией без опасности разрушения.

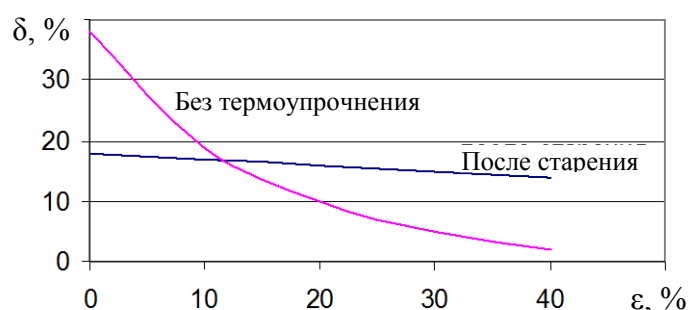


Рис. 97. Пластические характеристики бериллиевой бронзы Alloy 3 (ASTM C17510: 0,2...0,6% Be, 1,4...2,2% Ni) по данным фирмы BRUSH WELLMAN [86]

Условный предел текучести часто применяют в расчетах процессов обработки металлов давлением, подменяя понятие сопротивления деформации. На рис. 98 и 99 приведены кривые упрочнения бериллиевой бронзы торговых марок Alloy 25 и Alloy 3. Как видно из анализа графиков, в состаренном состоянии бронзы являются прочными материалами, имеющими высокие значения сопротивления деформации, что необходимо учитывать при построении процессов формоизменения. Из этих же графиков видно, что в процессе холодной деформации уже предварительно термически упрочненные материалы могут быть подвергнуты дальнейшему упрочнению.

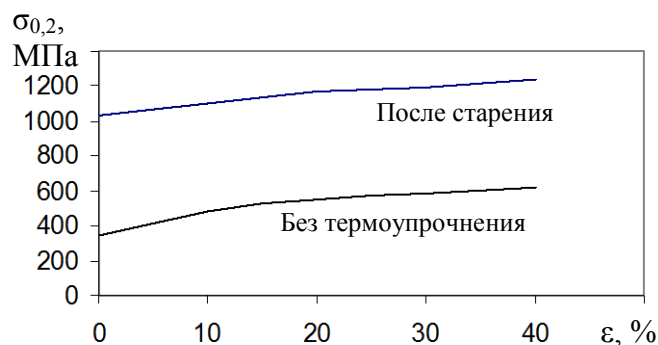


Рис. 98. Зависимость сопротивления деформации от относительного обжатия для бериллиевой бронзы Alloy 25 (ASTM C17200: 1,8...2,0% Be, min 0,2% Co+Ni) по данным фирмы BRUSH WELLMAN [86]

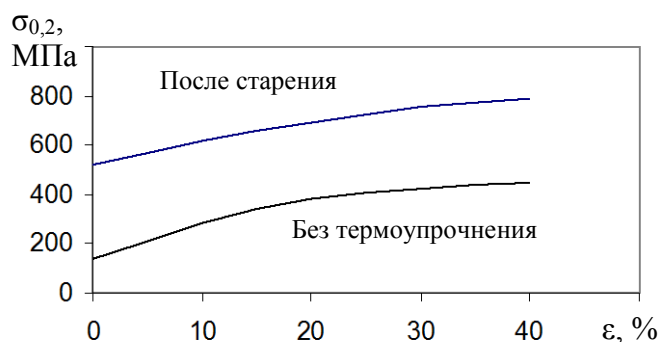


Рис. 99. Зависимость сопротивления деформации от относительного обжатия для бериллиевой бронзы Alloy 3 (ASTM C17510: 0,2...0,6% Be, 1,4...2,2% Ni) по данным фирмы BRUSH WELLMAN [86]

Как видно из графиков, бериллиевая бронза торговой марки Alloy 3 является менее прочным материалом, чем бериллиевая бронза торговой марки Alloy 25, однако первая бронза обладает большей электропроводностью, ее относят к классу High conductivity alloys (сплавы с высокой электропроводностью). Вторая бронза относится к классу сплавов High strength alloys (сплавы высокой прочности).

Упрочняющий эффект холодной обработки становится особенно значим при производстве термически упрочненных продуктов. Холодная обработка давлением увеличивает количество центров выделения избыточной фазы и ускоряет старение. Однако относительное удлинение оказывается ниже, чем для материала, не прошедшего термическое упрочнение, что создает трудности при формоизменении.

Применение отжига нагартованного полуфабриката в контролируемых условиях позволяет получить мелкозернистое строение материала и снизить его прочностные свойства. Сочетание правильно

спроектированного циклического режима формоизменения и термической обработки позволяет получать продукты с хорошо контролируемой микроструктурой.

Коэффициенты уравнений регрессии для определения механических свойств бронз отечественных марок представлены в табл. 40.

Таблица 40

Коэффициенты уравнений регрессии для определения механических характеристик бронз [15]

Марка	$a$ , МПа	$b$ , МПа	$c$	$d$ , МПа	$e$ , МПа	$F$	$g$	$h$	$k$	$l$	$m$	$N$
БрА7	–	–	–	550	12	0,87	1380	180	0,57	1,68	-2,63	0,6
БрБ2	400	31	0,75	580	25	0,73	–	–	–	1,532	-2,38	-1,9

Примечание.  $\sigma_{0,2} = a + b\varepsilon_{\%}^c$ ;  $\sigma_{\varepsilon} = d + e\varepsilon_{\%}^f$ ;  $HB = g + h\varepsilon_{\%}^k$ , МПа;

$\lg \delta = l + m\varepsilon_{\%} + n\varepsilon_{\%}^2$ . Данные по бронзе БрА7 приведены для сравнения.

По данным А. Хензеля, Т. Шпиттеля коэффициенты уравнений регрессии для определения механических свойств безоловянных бронз некоторых зарубежных марок приведены в табл. 41.

Таблица 41

Коэффициенты уравнений регрессии для определения сопротивления деформации бериллиевых бронз зарубежных марок [15]

Состав	$a$ , МПа	$b$ , МПа	$c$	Область определения $\varepsilon$	Скорость деформации, $\text{с}^{-1}$
CuBe2Ni	392,4	661,2	0,675	0...0,51	–
CuBe2Co	255,1	858,1	0,362	0...1,2	0,001

Примечание. Сопротивление деформации  $\sigma_s = a + b\varepsilon^c$ .

Справочником [18] рекомендовано принимать в технологических расчетах деформации отожженной бериллиевой бронзы БрБ2 значения условного предела текучести 400 МПа, временного сопротивления 580 МПа, относительного удлинения 34%. Твердость по Бринеллю HB в функции от относительного обжатия  $\varepsilon$  описывается формулой

$$HB = HB_{\text{исх}} + 6,2 \cdot \varepsilon^{0,73},$$

где  $HB_{\text{исх}}$  – твердость в отожженном состоянии.

Технологические свойства бериллиевых бронз в большой степени зависят от температуры. Очень характерным свойством этого вида материалов является наличие провала пластичности при температуре около 400°C (табл. 42). Его наличие характерно и для литого, и для деформированного состояния.

Таблица 42

Влияние температуры на механические свойства бронзы БрБ2 [15]

$T, ^\circ\text{C}$	$\sigma_{\text{в}}, \text{МПа}$	$\Psi, \%$	$\delta, \%$
20	450/530	52/56	52/49
200	510/540	32/36	35/39
400	480/480	2/5	2/11
500	380/390	24/27	10/11
600	140/160	46/90	30/18
700	100/100	56/91	47/91
800	36/46	55/88	51/91

Примечание. Числитель – литое состояние, знаменатель – прессованное.

Форма экстремума пластических свойств бериллиевой бронзы более отчетливо просматривается на графиках рис. 100 и 101. Видно, что если пониженная пластичность сплава в литом состоянии наблюдается при нагреве до температур на уровне 600°C, то для деформированного состояния этот предел равен 700°C.

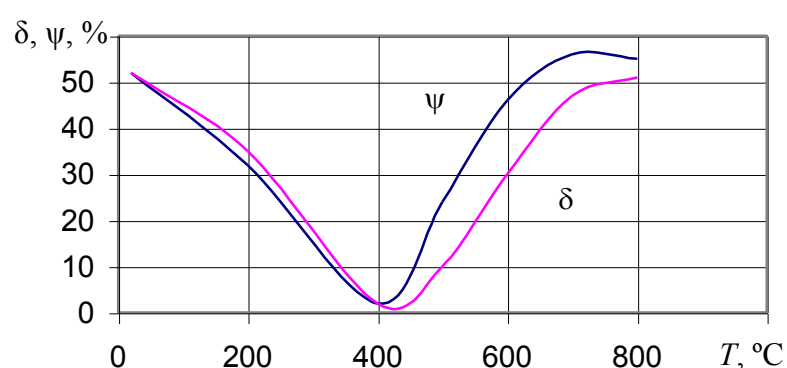


Рис. 100. Зависимость пластических свойств бронзы БрБ2 в литом состоянии от температуры

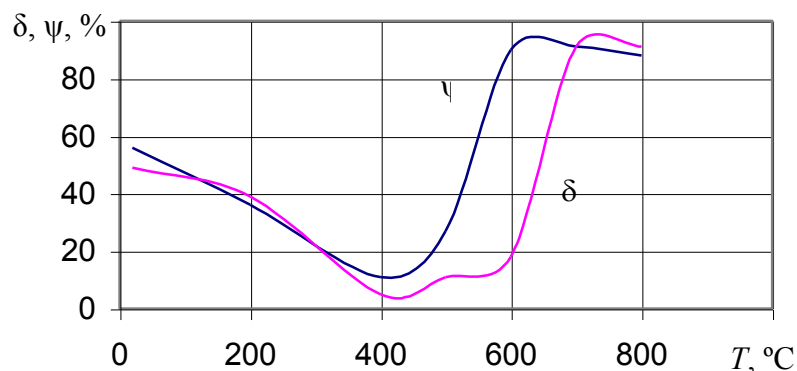


Рис. 101. Зависимость пластических свойств бронзы БрБ2 в деформированном состоянии от температуры

Это обстоятельство приходится учитывать при назначении термомеханических параметров деформации, особенно при горячей прокатке, где всегда имеется опасность захлаживания заготовки, имеющей большую поверхность охлаждения на рольганге.

В Уральском политехническом институте (ныне УГТУ–УПИ) выполнено обширное экспериментальное исследование сопротивления деформации сплавов на основе тяжелых цветных металлов [87], в том числе бериллиевой бронзы БрБ2. Методика испытаний заключалась в сжатии цилиндрических образцов высотой 25 мм и диаметром 20 мм при трех скоростях деформации: 0,05; 7,5; 150 с<sup>-1</sup>. Изменение скорости испытания достигали применением различного оборудования: гидравлического пресса максимальным усилием 1 МН, фрикционного пресса и копра. Таким образом, в испытаниях не поддерживался постоянный уровень скорости, как это происходит при осадке на пластометре. Сама скорость не была задана достаточно точно, поскольку она колебалась в определенном интервале при проведении испытаний. Однако разница между заданными уровнями скоростей была достаточно широка, поэтому влияние скорости можно считать значимым.

В современных программных продуктах принято три основных способа задания сопротивления деформации: в виде графиков, таблиц и аппроксимирующих зависимостей, поэтому в табл. 43 представлены расшифрованные экспериментальные данные, полученные на основе графиков, приведенных в упомянутой публикации.

Таблица 43

Зависимость сопротивления деформации бериллиевой бронзы БрБ2  
от температуры, скорости испытаний и относительного обжатия

$\varepsilon\%$ , %	$\varepsilon$	$\xi$ , 1/с	$T$ , °C	$\sigma_s$ , МПа	$\varepsilon\%$ , %	$\varepsilon$	$\xi$ , 1/с	$T$ , °C	$\sigma_s$ , МПа
1	0,01	0,05	600	180	1	0,01	7,5	800	130
10	0,105			195	10	0,105			155
20	0,223			190	20	0,223			150
30	0,357			180	30	0,357			145
40	0,511			165	40	0,511			135
50	0,693			150	50	0,693			130
1	0,01		700	105	1	0,01		850	125
10	0,105			110	10	0,105			130
20	0,223			105	20	0,223			125
30	0,357			95	30	0,357			115
40	0,511			90	40	0,511			105
50	0,693			85	50	0,693			90
1	0,01		800	75	1	0,01	150	600	280
10	0,105			65	10	0,105			440
20	0,223			60	20	0,223			470
30	0,357			55	30	0,357			445
40	0,511			52	40	0,511			410
50	0,693			50	50	0,693			400
1	0,01		850	58	1	0,01		700	250
10	0,105			50	10	0,105			310
20	0,223			47	20	0,223			350
30	0,357			42	30	0,357			300
40	0,511			40	40	0,511			280
50	0,693			40	50	0,693			270
1	0,01	7,5	600	210	1	0,01		800	160
10	0,105			295	10	0,105			260
20	0,223			310	20	0,223			270
30	0,357			305	30	0,357			250
40	0,511			290	40	0,511			225
50	0,693			245	50	0,693			190
1	0,01		700	160					
10	0,105			190					
20	0,223			200					
30	0,357			200					
40	0,511			195					
50	0,693			185					

В таблице использованы следующие обозначения:  $\varepsilon\%$  – относительное обжатие;  $\varepsilon$  – степень деформации (логарифмическая);  $\xi$  – скорость деформации.

В опытах было выявлено значительное скоростное упрочнение бериллиевой бронзы. При температуре 800°С и относительном обжатии

30% сопротивление деформации возрастало от 55 до 252 МПа, т.е. примерно в 5 раз, что необходимо учитывать при переходе от статических к динамическим процессам нагружения. Это хорошо видно при анализе графиков функции сопротивления деформации от термомеханических параметров процесса (рис. 102-104).

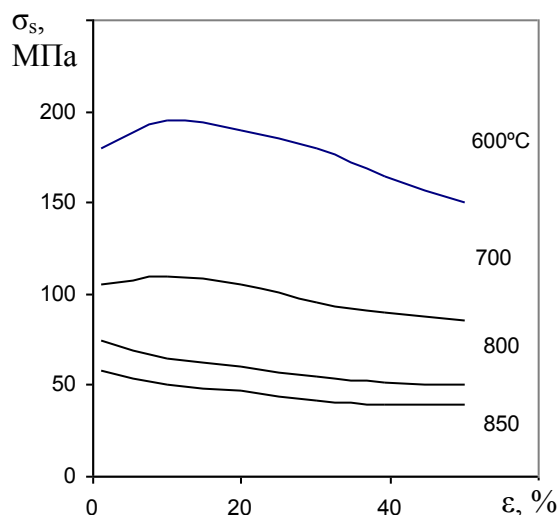


Рис. 102. Кривая упрочнения бериллиевой бронзы при скорости деформации  $0,05 \text{ с}^{-1}$

Условия проведения испытаний соответствовали режиму горячей деформации, т.е. температура испытаний во всем диапазоне ее изменения была выше температуры рекристаллизации сплава.

При статических испытаниях в большинстве случаев с ростом относительного обжатия происходит снижение сопротивления деформации, что часто наблюдается при испытаниях цветных металлов и их сплавов. Такое явление иногда связывают с изменением исходной субструктуры сплава. При пониженной температуре ( $600^\circ\text{C}$ ) процесс разупрочнения наступает после фазы упрочнения. Немонотонное изменение напряжения течения связывают с блокировкой дислокаций атомами легирующего элемента.

Таким образом, в процессах обработки давлением бериллиевой бронзы при низких скоростях деформации влияние степени деформации невелико, а при пластическом формоизменении следует ожидать эффекта разупрочнения сплава.

Иная картина наблюдается при умеренной скорости деформации  $7,5 \text{ с}^{-1}$  (рис. 103). Здесь все линии графиков имеют экстремальный характер, причем положение максимума зависит от температуры испытания. Чем выше температура, тем меньше относительное обжатие, при котором наблюдается максимум функции.

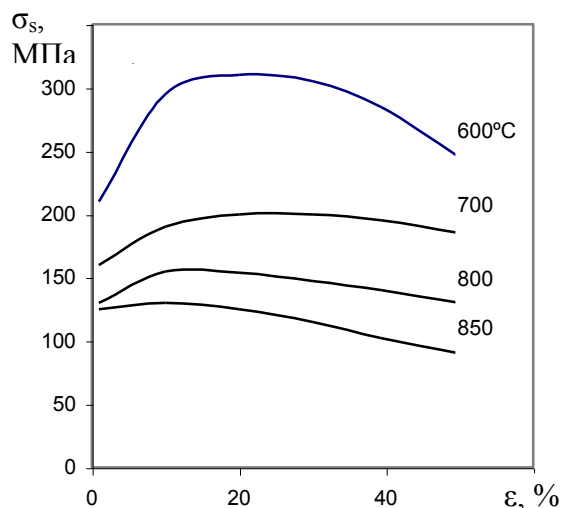


Рис. 103. Кривая упрочнения бериллиевой бронзы при скорости деформации  $7,5 \text{ с}^{-1}$

Приведенные данные свидетельствуют о прохождении конкурирующих процессов деформационного упрочнения, рекристаллизации и деформационного разупрочнения. Наибольшая разница в свойствах с изменением относительного обжатия наблюдается при температуре  $600^\circ\text{C}$ . Эту температуру можно считать неблагоприятной как с точки зрения равномерности течения металла, так и с позиции получения состояния пониженной пластичности.

При ударной скорости нагружения  $150 \text{ с}^{-1}$  (рис. 104) достигается наибольший эффект скоростного упрочнения. Все графики имеют вид экстремальных зависимостей с расположением максимума в области относительных обжатий  $20...25\%$ . При переходе через положение максимума напряжения пластического течения могут уменьшиться на  $30...50\%$ .

Одной из гипотез, объясняющих это явление, является предположение о том, что при значительной скорости деформации время формоизменения оказывается слишком малым и тепло деформации не успевает рассеяться в окружающее пространство. В результате повышается температура деформируемого металла, что приводит к понижению сопротивления деформации.



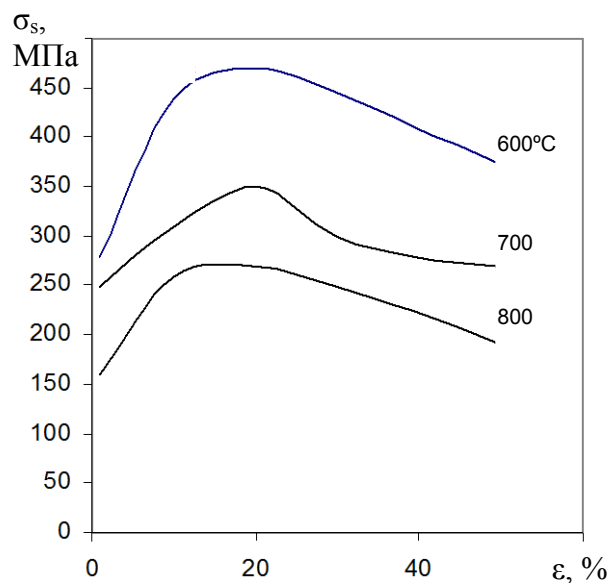


Рис. 104. Кривая упрочнения бериллиевой бронзы при скорости деформации  $150 \text{ с}^{-1}$

Следует отметить, что в методе сжатия образцов достигнуты большие относительные обжатия (до 50%), что соответствует степени деформации около 0,7. Такие большие степени деформации были бы невозможны при использовании опыта растяжения цилиндрических образцов из-за образования шейки и пониженной пластичности бериллиевой бронзы при умеренных температурах нагрева.

### 3. 6. 2. Прокатка листовых полуфабрикатов

Существующая технология производства листовых полуфабрикатов из бериллиевой бронзы [9] предполагает получение слитков размерами (35...50)х320х600 мм способом литья в чугунную изложницу при массе слитка около 50 кг.

Литую заготовку перед прокаткой нагревают до температуры 780...800°C.

Технология обжимной горячей прокатки может включать применение стана дуо – 600 при использовании слитка массой 58 кг и размерами 50х320х600 мм с получением подката размерами поперечного сечения 12х360 мм за 5 проходов прокатки. Опробованный маршрут прокатки: 50-34-26-19-15-12 мм, что соответствует показателям процесса, отображенным в табл. 44.

Таблица 44

Технологические параметры горячей прокатки бериллиевой бронзы  
БрБ2 на стане дуо-600

Номер прохода	$H_0$ , мм	$H_1$ , мм	$\Delta H$ , мм	$\varepsilon$ , %	$\Delta H_{\text{сум}}$ , мм	$\varepsilon_{\text{сум}}$ , %	$\alpha$ , рад	$\alpha$ , град
1	50	34	16	32,0	16	32,0	0,231	13,2
2	34	26	8	23,5	24	48,0	0,163	9,4
3	26	19	7	26,9	31	62,0	0,153	8,8
4	19	15	4	21,1	35	70,0	0,115	6,6
5	15	12	3	20,0	38	76,0	0,100	5,7

В таблице введены следующие обозначения:  $H_0$  и  $H_1$  – толщина полос до и после прохода прокатки;  $\Delta H$  – абсолютное обжатие;  $\varepsilon$  – относительное обжатие;  $\Delta H_{\text{сум}}$  – накопленное абсолютное обжатие;  $\varepsilon_{\text{сум}}$  – суммарное относительное обжатие;  $\alpha$  – угол захвата.

Вследствие небольшой массы слитка его теплосодержание не очень велико, поэтому необходимо следить за тем, чтобы остывание заготовки не вывело режим прокатки в зону краснотекучести. Допустимой считается температура окончания прокатки 600...650°C.

После горячей прокатки заготовку подвергают фрезерованию на фрезерегах для удаления поверхностных дефектов. Толщина съема металла около 0,5 мм на каждую сторону.

Заготовительная и промежуточная прокатки выполняются в холодном состоянии. В одном из вариантов холодной прокатки используют стан дуо 2/475/940 при поперечном размере заготовки 11х360 мм. Варианты режимов обжатий при получении полос различной толщины приведены в табл. 45.

Таблица 45

Технологические параметры холодной прокатки полосы толщиной 1,9 мм  
из бериллиевой бронзы БрБ2 на стане дуо 2/475/940

Номер прохода	$H_0$ , мм	$H_1$ , мм	$\Delta H$ , мм	$\varepsilon$ , %	$\Delta H_{\text{сум}}$ , мм	$\varepsilon_{\text{сум}}$ , %	$\alpha$ , рад	$\alpha$ , град
1	11,00	10,00	1,00	9,1	1,00	9,1	0,058	3,3
2	10,00	9,15	0,85	8,5	1,85	16,8	0,053	3,0
3	9,15	8,65	0,50	5,5	2,35	21,4	0,041	2,3
4	8,65	8,10	0,55	6,4	2,90	26,4	0,043	2,5
5	8,10	8,00	0,10	1,2	3,0	27,3	0,018	1,0
6	8,00	7,00	1,00	12,5	1,00	12,5	0,058	3,3
7	7,00	6,20	0,80	11,4	1,80	22,5	0,052	3,0
8	6,20	5,70	0,50	8,1	2,30	28,8	0,041	2,3

Номер прохода	$H_0$ , мм	$H_1$ , мм	$\Delta H$ , мм	$\varepsilon$ , %	$\Delta H_{\text{сум}}$ , мм	$\varepsilon_{\text{сум}}$ , %	$\alpha$ , рад	$\alpha$ , град
9	5,7	4,70	1,00	17,5	1,00	17,5	0,058	3,3
10	4,7	4,20	0,50	10,6	1,50	26,3	0,041	2,3
11	4,2	4,00	0,20	4,8	1,70	29,8	0,026	1,5
12	4,00	3,40	0,60	15,0	0,60	15,0	0,045	2,6
13	3,40	3,00	0,40	11,8	1,00	25,0	0,037	2,1
14	3,00	2,75	0,25	8,3	1,25	31,3	0,029	1,7
15	2,75	2,60	0,15	5,5	1,40	35,0	0,022	1,3
16	2,60	2,50	0,10	3,8	1,50	37,5	0,018	1,0
17	2,50	2,30	0,20	8,0	0,20	8,0	0,026	1,5
18	2,30	2,10	0,20	8,7	0,40	16,0	0,026	1,5
19	2,10	1,95	0,15	7,1	0,55	22,0	0,022	1,3
20	1,95	1,90	0,05	2,6	0,60	24,0	0,013	0,7

Примечание. После проходов 5, 8, 11 и 16 осуществляется отжиг.

Как видно из таблицы, накопленное относительное обжатие до отжига поддерживается на уровне около 30%, максимальный угол захвата около  $3^\circ$ . Частные относительные обжатия за проход составляют величину от 1 до 17% в зависимости от уровня предшествующей нагартовки. Для отожденного металла поддерживаются максимальные углы захвата, по мере нагартовки углы захвата уменьшаются, что объясняется необходимостью снижения абсолютных обжатий за проход. На первых переходах при относительно большой толщине проката достигаются и наибольшие абсолютные обжатия.

Полуфабрикаты из бериллиевых бронз перед закалкой нагревают до  $760...780^\circ\text{C}$ , облагораживание (старение) производят путем нагрева до  $310...330^\circ\text{C}$  при времени выдержки 2 ч.

В отличие от латуней светлый отжиг бериллиевых бронз может быть достигнут при нагреве в парах воды.

В табл. 46 представлены варианты поставки листовых полуфабрикатов из бериллиевой бронзы фирмы Busby Metals Inc, в том числе по стандартам ASTM, федеральному стандарту, авиационному стандарту AMS и стандарту на материалы для сварки RWMA.

Таблица 46

Варианты поставки листовых полуфабрикатов из бериллиевой бронзы

Название сплава	Обозначение сплава по стандарту ASTM	Требования к полуфабрикату по ASTM	Федеральный стандарт – Federal	Другие стандарты
Бериллиевая медь – Beryllium copper	C17200	B194	QQ-C-533	AMS4530 AMS4532
Торговая марка MOLDMAX Beryllium Copper Mold Plate	—	—	—	В соответствии с торговой маркой
Бериллиевая мель – Beryllium copper	C17510	B534	—	RWMA CL3

Отечественная продукция выпускается в соответствии с ГОСТ 1789, требования к ней изложены в табл. 47...50.

Кодификация изделий осуществляется по схеме, изложенной на рис. 105.

Лента или полосы	X	XX	X	X	...	XX	...	ГОСТ 1789—70
Способ изготовления								
Форма сечения								
Точность изготовления								
Состояние								
Размеры								
Длина								
Марки								
ГОСТ								

Рис. 105. Кодификация плоских полуфабрикатов из бериллиевой бронзы по ГОСТ 1789

Здесь приняты следующие сокращения:

способ изготовления: холоднокатаная – Д;

форма сечения: прямоугольная – ПР;

при нормальной точности по толщине нормальная точность по ширине – Н; при повышенной точности по ширине – К;

при повышенной точности по толщине нормальная точность по ширине – И; повышенная точность по ширине – П;

при высокой точности по толщине нормальная точность по ширине – И; повышенная точность по ширине – В;

состояние: мягкое (закаленное) – М; твердое (деформированное после закалки на 30—40%) – Т;

длина: мерная – МД; кратная мерной – КД; немерная – НД.

Вместо отсутствующего показателя ставится знак Х (кроме обозначения длины).

*Примеры условных обозначений.*

Полоса холоднокатаная прямоугольного сечения, нормальной точности по толщине, повышенной точности по ширине, мягкая (закаленная), толщиной 0,30 мм, шириной 80 мм, кратной длины из бериллиевой бронзы марки БрБ2:

Полоса ДПРОМ 0,30x80 КД БрБ2 ГОСТ 1789-70.

Лента холоднокатаная прямоугольного сечения, высокой точности по толщине, повышенной точности по ширине, твердая (деформированная после закалки на 30—40%), толщиной 0,55 мм, шириной 150 мм, немерной длины из бериллиевой бронзы БрБНТ1,9:

Лента ДПРВТ 0,55x150 НД БрБНТ1,9 ГОСТ 1789-70.

Химический состав полос и лент из бериллиевой бронзы марок БрБ2, БрБНТ 1,9 должен соответствовать требованиям ГОСТ 18175—78.

Поверхность полос и лент должна быть гладкой, чистой, свободной от загрязнений, затрудняющих осмотр, не должна иметь плен, трещин, пузырей, раковин, вмятин и коррозионных точек.

Допускаются малозначительные дефекты (плены, трещины, пузыри, раковины, вмятины и коррозионные точки), не выводящие полосы и ленты после контрольной зачистки за предельные отклонения по толщине, а также цвета побежалости, покраснения и местные потемнения. Допускается качество поверхности полос и лент проверять по эталонам, согласованным между изготовителем и потребителем.

Кромки полос и лент должны быть ровно обрезаны и не иметь трещин и расслоений. Волнистая, мятая и рваная кромки не допускаются.

Серповидность полос не должна превышать 4 мм на 1 м длины, лент – 3 мм на 1 м длины. Серповидность полос и лент шириной 220 мм и более повышенной точности изготовления не должна превышать соответственно 3 и 2 мм на 1 м длины.

Таблица 47

Допускаемые отклонения толщины полос и лент из бериллиевой бронзы  
по ГОСТ 1789

Толщина, мм	Предельные отклонения по толщине, мм				
	полос		лент		
	нормальной точности	повышенной точности	нормальной точности	повышенной точности	высокой точности
0,02	—	—	—	-0,01	—
0,03	—	—	—	-0,01	—
0,04	—	—	—	-0,01	—
0,05	—	—	—	-0,01	—
0,06	—	—	—	-0,01	—
0,07	—	—	—	-0,01	—
0,08	—	—	—	-0,01	—
0,09	—	—	—	-0,01	—
0,10	—	—	-0,02	-0,015	—
0,11	—	—	-0,02	-0,015	—
0,12	—	—	-0,02	-0,015	—
0,13	—	—	-0,02	-0,015	—
0,14	—	—	-0,02	-0,015	—
0,15	-0,03	-0,02	-0,03	-0,02	—
0,16	-0,03	-0,02	-0,03	-0,02	—
0,18	-0,03	-0,02	-0,03	-0,02	—
0,20	-0,03	-0,02	-0,03	-0,02	—
0,22	-0,03	-0,02	-0,03	-0,02	—
0,23	-0,03	-0,02	-0,03	-0,02	—
0,25	-0,04	-0,02	-0,03	-0,02	—
0,28	-0,04	-0,03	-0,03	-0,02	—
0,30	-0,04	-0,03	-0,03	-0,02	—
0,32	-0,04	-0,04	-0,04	-0,03	—
0,40	-0,05	-0,04	-0,04	-0,03	—
0,45	-0,05	-0,04	-0,04	-0,03	—
0,50	-0,05	-0,04	-0,04	-0,03	—
0,55	-0,06	—	-0,05	-0,04	-0,03
0,60	-0,06	—	-0,05	-0,04	-0,03
0,65	-0,06	—	-0,06	-0,05	-0,03
0,70	-0,07	—	-0,06	-0,05	-0,03
0,75	-0,07	—	-0,06	-0,05	—
0,80	-0,07	—	-0,06	-0,05	—
0,85	-0,07	—	-0,06	-0,05	—
0,90	-0,08	—	-0,06	-0,05	-0,04
1,00	-0,08	—	-0,06	-0,05	-0,04
1,10	-0,09	—	-0,07	-0,05	-0,04
1,20	-0,09	—	-0,07	-0,05	—
1,30	-0,10	—	-0,07	-0,06	—
1,40	-0,10	—	-0,09	-0,06	—
1,50	-0,10	—	-0,09	0,08	-0,07

Таблица 48

**Допускаемые отклонения ширины полос из бериллиевой бронзы  
по ГОСТ 1789**

Ширина, мм	Толщина полосы, мм					
	до 1,5		св. 1,5 до 3,0		св. 3,0 до 5,0	св. 5,0 до 6,0
	нормальной точности	повышенной точности	нормальной точности	повышенной точности		
40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 80, 85, 90, 95 100	-1,0	-0,30	-2,0	-0,50	—	—
110, 120, 130, 140, 150, 160, 170	-1,0	-0,30	-2,0	-0,50	-2,0	-5,0
180, 190, 200, 250, 270, 280, 290, 300	-2,0	-0,60	-3,0	-0,80	-3,0	-6,0

Таблица 49

**Допускаемые отклонения длины листовой продукции из бериллиевой  
бронзы по ГОСТ 1789—70**

Состояние материала	Толщина полосы, мм	Длина полосы, мм	Предельные отклонения по длине полосы, мм
Мягкое (закаленное)	0,15–6,0	200–500	+5
Твердое (деформированное после закалки на 30–40%)	0,15–1,50	200–600	+5
	1,60–6,0	500–1500	+10

Таблица 50

**Допускаемые отклонения толщины листовой продукции из бериллиевой  
бронзы производства фирмы Brush Wellman**

Минимальная толщина (свыше)		Максимальная толщина (включительно)		Допуск (плюс-минус)	
дюймы	мм	дюймы	мм	дюймы	мм
0,002	0,0508	0,004	0,1016	0,00015	0,00381
0,004	0,1016	0,006	0,1524	0,0002	0,00508
0,006	0,1524	0,009	0,2286	0,00025	0,00635
0,009	0,2286	0,013	0,3302	0,0003	0,00762
0,013	0,3302	0,026	0,6604	0,0004	0,01016
0,026	0,6604	0,037	0,9398	0,0006	0,01524
0,037	0,9398	0,05	1,27	0,0008	0,02032
0,05	1,27	0,075	1,905	0,001	0,0254

Как видно из табл. 50, требования к точности полос зарубежной поставки выше.

Механические свойства полос и лент по отечественному стандарту должны соответствовать требованиям, указанным в табл. 51.

Таблица 51

Механические свойства плоских полуфабрикатов из бериллиевой  
бронзы по ГОСТ 1789—70

Марка бронзы	Состояние материала	Толщина полос и лент, мм	Временное сопротивление разрыву, $R_m$ , МПа (кгс/мм <sup>2</sup> )	Относительное удлинение $A_{10}$ , %, не менее	Твердость по Виккерсу, HV
БрБ2	Мягкий (после заковки)	Менее 0,02–0,14	–	–	Не более 130
		От 0,15 до 0,25 Более 0,25	390—590 (40–60)	20 30	
БрБНТ 1,9	Мягкий (после заковки)	Менее 0,02–0,14	–	–	Не более 120
		От 0,15 до 0,25 Более 0,25	390—590 (40–60)	20 30	
БрБ2	Твердый (деформи- рованный после заковки на 30—40%)	Менее 0,02–0,14 От 0,15 до 0,25 Более 0,25	590—880 (60–90) 640—930 (65–95)	2,5	Не менее 170
БрБНТ 1,9		Менее 0,02–0,14 От 0,15 до 0,25 Более 0,25	– 590—880 (60–90) 640—930 (65–95)	– – 2,5	Не менее 160

Глубина выдавливания по Эриксену (при радиусе пуансона 10 мм) для полос и лент толщиной 0,10–0,25 мм должна быть для мягкого (закаленного) состояния не менее 8 мм, а для твердого (деформированного после заковки на 30–40%) – не менее 3 мм.

Полосы и ленты из бериллиевой бронзы должны обладать способностью к дисперсионному твердению. Механические свойства полос и лент после старения (дисперсионного твердения) должны соответствовать требованиям, указанным в табл. 52.

Твердость полос и лент толщиной от 0,10 до 0,25 мм включительно проверяется на приборе ЦМТ-3 при нагрузке 2 Н, толщиной 0,09 мм и менее – при нагрузке 1 Н.

Показатель твердости должен соответствовать значениям, измеряемым алмазной пирамидой по Виккерсу. Твердость полос и лент толщиной от 0,10 до 0,25 мм включительно проверяют на приборе ПМТ-3 при нагрузке 2 Н, толщиной 0,05–0,09 мм – при нагрузке 1 Н, толщиной менее 0,05 мм – при нагрузке 0,2 Н. Показатель твердости должен соответствовать значениям, измеряемым алмазной пирамидой по Виккерсу.



Таблица 52

## Механические свойства полос и лент после старения

Марка бронзы	Состояние материала	Толщина полос и лент, мм	Временное сопротивление разрыву, $R_m$ , МПа (кгс/мм <sup>2</sup> )	Относительное удлинение, $A_{10}$ , %, не менее	Твердость по Виккерсу, HV, не менее
БрБ2	После старения	Менее 0,02–0,14	–	–	330
		0,15–0,25	1080–1470 (110–150)	–	330
		Более 0,25	1130–1470 (115–150)	2,0	330
БрБНТ1,9	(после закалки)	Менее 0,02–0,14	–	–	330
		0,15–0,25	1080–1470 (110–150)	–	330
		Более 0,25	1130–1470 (115–150)	2,0	330
БрБ2	После старения (после деформации на 30–40%)	Менее 0,02–0,14	–	–	360
		0,15–0,25	1030–1570 (115–160)	–	360
		Более 0,25	1170–1570 (120–160)	1,5	360
БрБНТ1,9		Менее 0,02–0,14	–	–	360
		0,15–0,25	1030–1570 (115–160)	–	360
		Более 0,25	1170–1570 (120–160)	1,5	360

По требованию потребителя полосы и ленты из бериллиевой бронзы марок БрБ2 и БрБНТ1,9 изготавливают с механическими свойствами соответственно требованиям, приведенным в табл. 53.

Таблица 53

## Требования к лентам из бериллиевой бронзы

Состояние материала	Толщина полос и лент, мм	Временное сопротивление разрыву, $R_m$ , МПа	Относительное удлинение $A_{10}$ , %, не менее
Мягкое	0,15—0,25	390—540	20
	Более 0,25	(40—55)	35
После дисперсионного твердения из мягкого состояния	0,15—0,25	1080—1370 (110—140)	—
	Более 0,25	1130—1370 (115—140)	2
Твердое	0,15—0,25	640—880	—
	Более 0,25	(65—90)	2,5
После дисперсионного твердения из твердого	0,15—0,25	1130—1520 (115—155)	—
	Более 0,25	1180—1520 (120—155)	1,5

Твердые полосы и ленты толщиной до 1,5 мм включительно должны выдержать без образования трещин испытание на изгиб в холодном состоянии на 90° вокруг оправки диаметром, равным двум толщинам полосы (ленты).

Микроструктура полос и лент после дисперсионного твердения должна иметь равномерное распределение включений  $\beta$ -фазы.

Микроструктура должна соответствовать эталонам, согласованным изготовителем с потребителем. Средняя величина зерна полос и лент после дисперсионного твердения из мягкого состояния не должна превышать 50 мкм. По требованию потребителя средняя величина зерна полос и лент толщиной 0,5 мм и менее не должна превышать 35 мкм.

Полосы и ленты в изломе должны быть чистыми, плотными, не иметь расслоений, раковин и посторонних включений. Допускаются в изломе каждого образца шириной 120 мм расслоения суммарной длины не более 2 мм.

Требования к физическим и механическим свойствам листового проката из бериллиевой бронзы C17200 поставки фирмы Brush Wellman представлены в табл. 54.

Таблица 54

Физические и механические свойства прокатанных полос из бериллиевой бронзы C17200 по данным фирмы Brush Wellman

Марка сплава	Состояние поставки	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	HRB, HRC	IACS, %
25 (C17200)	TB00	413–524	193–248	35–65	45–78 HRB	15–19
	1/4H (TD01)	517–606	413–551	20–45	68–90 HRB	15–19
	1/2H (TD02)	586–689	517–654	12–30	88–96 HRB	15–19
	H (TD04)	689–827	620–792	2–18	96–102 HRB	15–19
	AT (TF00)	1137–1343	965–1206	3–15	36–42 HRC	22–28
	1/4HT (TH01)	1206–1412	1033–1275	3–10	36–43 HRC	22–28
	1/2HT (TH02)	1275–1481	1102–1343	1–8	38–44 HRC	22–28
	HT (TH04)	1309–1516	1137–1412	1–6	38–45 HRC	22–28
190 (C17200)	AM (TM00)	689–758	482–654	16–30	95 HRB 23 HRC	17–28
	1/4HM (TM01)	758–827	551–758	15–25	20–26 HRC	17–28
	1/2HM (TM02)	827–861	758–861	12–22	23–30 HRC	17–28
	HM (TM04)	930–1033	1033–930	9–20	28–35 HRC	17–28
	SHM (TM05)	1033–1102	861–965	9–18	31–37 HRC	17–28
	XHM (TM06)	1068–1206	930–1171	4–15	32–38 HRC	17–28
	XHMS (TM08)	1206–1309	1033–1240	1–12	33–42 HRC	17–28
290 (C17200)	TM00	689 min	517–654	19–35	98 HRB 31 HRC	17–26
	TM02	827 min	654–792	14–30	25–34 HRC	17–26
	TM04	965 min	792–930	9–25	28–38 HRC	17–26
	TM06	1068 min	930–1068	6–13	32–40 HRC	17–26
	TM08	1206 min	1068–1206	3–15	35–43 HRC	17–26

### 3. 6. 3. Прокатка сортовых полуфабрикатов

Прокатка сортовых полуфабрикатов сопряжена с определенными трудностями из-за возможного трещинообразования. В справочнике Л.Е. Миллера [5] рекомендованы следующие коэффициенты вытяжек при сортовой прокатке катанки из бронзы БрБ2:

- на обжимных клетях – 1,22...1,45;
- на промежуточных клетях – 1,18...1,35;
- на отделочных клетях – 1,12...1,25.

При прокатке мелкосортной заготовки на обжимных клетях рекомендованы коэффициенты вытяжек 1,20...1,40, на промежуточных клетях – 1,10...1,20. Следует отметить, что эти данные могут быть пересмотрены при применении калибровок валков, более подходящих для данного материала.

Одним из вариантов прокатки является использование обточенного слитка диаметром 110 мм длиной 700 мм. В обжимной клети доппель-дуо с диаметром валков 440 мм прокатку ведут по маршруту, указанному в табл. 55.

Таблица 55

Возможный вариант обжимной сортовой прокатки бериллиевой бронзы

Номер калибра	Вид калибра	Размеры, мм	Площадь калибра, мм <sup>2</sup>	Коэффициент вытяжки
0	-	Круг 110	9498,5	-
1	Ящичный	122x78	9050	1,05
2	"	92x79	6800	1,33
3	"	105x55	5775	1,18
4	"	66x60	3810	1,52
5	Овальный	100x32	2450	1,56
6	Квадратный	41x41	1681	1,46
7	Овальный	82x19	1085	1,55
8	Квадратный	29x29	841	1,29
9	Овальный	62x15	652	1,29

Прокатка в промежуточной клети трио 240 ведется с использованием калибровки: квадрат 20 – овал 9,3x46 – квадрат 14. Отделочная прокатка осуществляется в клетях дуо по калибровке: овал 6,7x34 – квадрат 11 – овал 5,4x27 – круг 12. Приведенные параметры являются примером реализации способа сортовой прокатки. Естественно, что при наличии иного оборудования калибровка валков окажется также другой.

Трудности сортовой прокатки бериллиевой бронзы заключаются в подборе скоростных параметров. Бронза обладает повышенными прочностными свойствами и характеризуется высокими значениями сопротивления деформации, поэтому работа деформации оказывается выше, чем при прокатке обычных медных сплавов. Результатом является повышенное тепловыделение и подъем температуры проката выше допустимых значений. Отмечается, что при нагреве выше 800°С на поверхности заготовки возможно появление трещин. Таким образом, температурный интервал горячей прокатки оказывается довольно узким.

Одним из направлений совершенствования технологии производства катаных профилей из бериллиевой бронзы является применение методов холодной сортовой прокатки.

#### **3. 6. 4. Производство прессованных полуфабрикатов**

Прессованные и тянутые полуфабрикаты из бериллиевой бронзы выпускаются в соответствии с ГОСТ 15835-70 [90] при следующих вариантах изготовления: тянутые – Д; прессованные – П; с формами сечения: круглые – КР; квадратные – КВ; шестигранные – ШГ; при точности изготовления: нормальная – Н; повышенная – П; высокая – В; состоянии поставки: мягкое (закаленное) – М; твердое (холодно-деформированное после закалки) – Т и различной длине: немерная НД и мерная. Пример обозначения прутка тянутого, круглого, повышенной точности изготовления, мягкого (после закалки), диаметром 19,0 мм из бронзы марки БрБ2: пруток ДКРП М 19 НД БрБ2 ГОСТ 15835—70. Пример обозначения прутка тянутого шестигранного, нормальной точности изготовления, твердого (после закалки), диаметром 19,0 мм из бронзы марки БрБ2: пруток ДШГН Т 19 НД БрБ2 ГОСТ 15835—70. Пример обозначения прутка прессованного диаметром 60 мм из бронзы марки БрБ2: пруток ПКРХХ 60 НД БрБ2 ГОСТ 15835—70.

В табл. 56 приведен пример предельных отклонений при изготовлении прутков диаметром до 10 мм. По стандарту прутки выпускаются диаметром до 40 мм.

Таблица 56

**Предельные отклонения по диаметру для ряда прутков  
из бериллиевой бронзы**

Номинальный диаметр	Предельные отклонения по диаметру, мм				
	Круглые			Квадратные и шестигранные	
	Высшей категории качества		Первой категории качества	Высшей категории качества	Первой категории качества
	высокой точности	повышенной точности	нормальной точности	повышенной точности	нормальной точности
5,0; 5,5 6,0	-0,05	-0,08	-0,16	-0,08	-0,16
6,5; 7,0; 7,5; 8,0; 8,5; 9,0; 9,5; 10,0	-0,06	-0,10	-0,20	-0,10	-0,20

Величина предельных отклонений увеличивается с увеличением диаметра. Так, для тянутых прутков первой категории качества нормальной точности диаметром 38 мм установлена величина допуска – 0,34 мм. Установлены также предельные отклонения для прессованных прутков, имеющих диаметры, мм: 42,45,48,50 – -2,0 мм; 55, 60, 65, 70, 75, 80 – -2,4; 85, 90, 95, 100 – -2,8.

Механические свойства прутков должны соответствовать нормам, указанным в табл. 57, 58.

Таблица 57

**Механические свойства прутков, не прошедших стадию старения**

Диаметр, мм	Состояние поставки	$\sigma_b$ , МПа	$\delta$ , %, не менее	НВ
5...40, тянутые	Мягкий (после закалки)	390...590	25	100...150
5...15, тянутые	Твердый (холоднодеформированный после закалки)	740...980	1,0	Не менее 150
16...40, тянутые	Твердый (холоднодеформированный после закалки)	640...880	1,0	Не менее 150
42...100, прессованные	Прессованный	Не менее 440	20	-

Таблица 58

Механические свойства прутков, прошедших стадию старения

Состояние материала образцов	$\sigma_b$ , МПа, не менее	$\delta$ , %, не менее	Твердость HV, не менее
Состаренное из мягкого состояния после закалки	1080	3,0	320
Состаренное из твердого состояния после закалки и холодной деформации	1180	2,0	340

Существующая технология производства прессованных полуфабрикатов из бериллиевой бронзы строится с учетом пониженной пластичности сплавов в диапазоне температур 400...600°C, в связи с этим температурный интервал прессования составляет диапазон 700...780°C. Верхняя граница диапазона совпадает с температурой нагрева под закалку, поэтому становится возможным производить закалку не в отдельно стоящей печи и охлаждающей ванне, а на желобе пресса. В книге [10] рекомендован диапазон температур нагрева под прессование прутков и труб 800...850°C при продолжительности нагрева 2...3 ч и диаметре слитков 150...200 мм. Для прессования труб на прессе усилием 6 МН в справочнике Л.Е. Миллера [74] рекомендован режим нагрева слитка диаметром 83 мм 780...820°C.

Имеются рекомендации проведения процесса гомогенизации слитков перед прессованием за счет нагрева до температуры 900...915°C при выдержке до 3 ч. В результате выравнивается химический состав и повышается пластичность. При использовании такой процедуры становится возможным скоростной нагрев слитков в индукционной печи с применением частоты 2,5 кГц без опасности их разрушения. В результате слиток диаметром 83 мм может быть нагрет до температуры 800°C всего за 3,3 мин, включая время прогрева периферийной части 70 с и время выравнивания температуры 130 с.

Отмечается, что из-за высокого коэффициента трения бериллиевой бронзы при температурах выше 800°C возможно налипание металла на поверхность матрицы и образование трещин, поэтому рекомендованной является температура заготовки на уровне 780°C. При этой температуре слитки, особенно небольшого размера, склонны к захолаживанию, чему способствует низкая температура инструмента. В связи с этим прессовый инструмент должен быть прогрет до температуры не менее 200°C.

Для прессования бериллиевой бронзы характерен повышенный износ инструмента, что вызвано адгезией и высоким уровнем контактных напряжений.

В США и Европе действуют несколько стандартов, относящихся к производству сортовых полуфабрикатов из бериллиевой бронзы (табл. 59).

Таблица 59

Варианты производства сортовых полуфабрикатов из бериллиевых  
бронз по данным фирмы BRUSH WELLMAN

Марка по ASTM	Название сплава	Состояние поставки	Обрабатываемость резанием, %	Стандарт
C17200	Beryllium Copper – бериллиевая медь	A - TB00	20	ASTM B196, B570, Federal QQ-C-530, AMS4650
То же	То же	H - TD04	20	ASTM B196, B570, Federal QQ-C-530, AMS4651
То же	То же	AT - TF00	20	ASTM B196, B570, Federal QQ-C-530, AMS4533
То же	То же	HT - TH04	20	ASTM B196, B570, Federal QQ-C-530, AMS4534
C17300	Free Machining Beryllium Copper – бериллиевая медь для обработки резанием	–	50	ASTM B196, B570, Federal QQ-C-530
C17510	Beryllium Copper – бериллиевая медь	–	20	B441, RWMA CL3

### 3. 6. 5. Производство холодноотянутых полуфабрикатов

Проволока из бериллиевой бронзы для отечественных потребителей изготавливается по ГОСТ 15834 [90]. В соответствии с этим стандартом установлены предельные отклонения для двух уровней точности (табл. 60).

Таблица 60

Предельные отклонения при изготовлении проволоки

Диаметр проволоки, мм	Предельное отклонение для проволоки точности изготовления, мм	
	повышенной	нормальной
0,06; 0,08	-0,010	-
0,10; 0,12; 0,16; 0,20; 0,25; 0,30	-0,020	-
0,40; 0,50; 0,60	-0,025	-0,040
0,63; 0,70; 0,80; 0,90	-0,030	-0,045
1,00; 1,10; 1,20; 1,40; 1,60; 1,80; 2,00; 2,20; 2,50; 2,60; 2,80	-0,040	-0,060
3,20; 3,60; 4,00; 4,50; 5,00; 5,60	-0,048	-0,080
6,30; 7,00; 8,00; 9,00	-0,058	-0,10
10,0; 11,0; 12,0	-0,070	-0,12

Овальность проволоки не должна превышать предельного отклонения по диаметру.

По требованию предприятий электронной и часовой промышленности проволоку изготавливают с овальностью, не превышающей половины предельного отклонения по диаметру.

Условные обозначения проставляются в соответствии с рис. 106.

Проволока	Д	КР	Х	Х	...	ХХ	БрБ2	ГОСТ
Способ изготовления								15834-77
Форма сечения								
Точность изготовления								
Состояние								
Размеры (диаметр в мм)								
Длина								
Марка								
Обозначение стандарта								

Рис. 106. Условные обозначения при поставке проволоки из бериллиевой бронзы

Здесь использованы следующие сокращения:

способ изготовления проволоки: холоднодеформированная – Д;

форма сечения: круглая – КР;

точность изготовления: нормальная – Н, повышенная – П, высокая – В;

состояние: мягкая – М, твердая – Т;

длина: на катушках – КТ, в мотках или бухтах – БТ.

Примеры условных обозначений проволоки повышенной точности изготовления, твердой, диаметром 0,30 мм, на катушках:

Проволока ДКРПТ 0,30 КТ БрБ2 ГОСТ 15834-77.

Проволоки нормальной точности изготовления, мягкой, диаметром 6,3 мм, в мотках:

Проволока ДКРНМ 6,3 БТ БрБ2 ГОСТ 15834- 77.

В соответствии с табл. 61, 62 для проволоки, выпускаемой по отечественному стандарту, регламентированы показатели временного сопротивления и относительного удлинения, показатели твердости используются при выпуске проволоки по зарубежным стандартам (табл. 63).



Таблица 61

Показатели механических характеристик проволоки из бериллиевой бронзы в мягком и твердом состояниях

Диаметр проволоки, мм	Временное сопротивление, $\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup> (МПа)		Относительное удлинение $\delta$ , %, при расчетной длине образца проволоки 100 мм	
	мягкой	твердой	мягкой	твердой
0,06–0,08	35–70 (343–686)	95–140 (931–1372)	15–60	—
0,10–0,50	40–65 (392–637)	95–140 (931–1372)	20–60	—
0,55–1,00	40–65 (392–637)	85–130 (833–1274)	20–60	—
1,10–5,00	40–65 (392–637)	75–120 (735–1176)	25–60	—
5,50–12,00	40–60 (392–588)	75–110 (735–1078)	30–60	—

Таблица 62

Механические свойства проволоки после дисперсионного твердения

Диаметр проволоки, мм	Временное сопротивление $\sigma_B$ , кгс/мм <sup>2</sup> (МПа)		Относительное удлинение, $\delta$ , %, при расчетной длине образца проволоки 100мм	
	мягкой	твердой	мягкой	твердой
0,06–0,90	110–150 (1078–1470)	Не менее 120(1176)	—	Не менее 1,0
1,00–12,00	110—160 (1078-1568)	Не менее 120(1176)	—	Не менее 1,0

Таблица 63

Типичные показатели твердости проволоки из бериллиевой бронзы марки 25 и M25 поставки Brush Wellman по данным фирмы Busby Metals

Состояние поставки	Термообработка	Диаметр, мм	Твердость по Роквеллу
А	-	Все размеры	HRB 45–85
	-	Менее 2	HRB 92–103
Н	-	2–9,5	HRB 88–101
	-	До 2	HRB 88–101
АТ	3 ч при 330°C	2–9,5	HRC 36–41
	1 ч при 330°C	Менее 2	HRC 39–46
НТ	1 – 1,5 – 3 ч при 330°C	2–9,5	HRC 38–44
		Более 9,5	HRC 37–44

В отечественном стандарте на проволоку приведены рекомендуемые режимы термической обработки:

- температура нагрева под закалку –  $(780 \pm 10)^\circ\text{C}$ , выдержка при температуре нагрева в течение 10–20 мин, затем быстрое охлаждение в воде;
- температура старения (дисперсионного твердения) –  $(320 \pm 10)^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

Технологические пробы, выполняемые на проволоке, предусматривают следующие приемы:

- Проверку качества излома, который производят на проволоке диаметром от 2,0 до 12,00 мм. Для получения излома проволоку надрезают на глубину, не превышающую 1/3 ее диаметра, и отламывают по надрезу. Осмотр излома проводят без применения увеличительных приборов. Проверку проводят на трех образцах, отобранных из одной катушки (или мотка).
- Испытание проволоки на навивку проводят по ГОСТ 10447 [91] путем навивки 10 витков проволоки на цилиндрическую оправку, диаметр которой равен двойному диаметру проволоки, но не менее 1 мм.

Измерение средней величины зерна проводят на микрошлифах продольного сечения. Средняя величина зерна должна быть не крупнее 5-го номера при 100-кратном увеличении на трех образцах.

Основным процессом производства проволоки является волочение, которое осуществляется в соответствии с маршрутами, учитывающими пластичность металла на каждом этапе обработки.

В справочнике Л.Е. Миллера [74] рекомендован маршрут волочения проволоки диаметром 0,6 мм из бронзы БрБ2, приведенный в табл. 64.

Таблица 64

Маршрут волочения проволоки из бронзы БрБ2

Номер прохода	$D_0$ , мм	$D_1$ , мм	$\lambda$	$\lambda_{\text{сум}}$	$\varepsilon$ , %	$\varepsilon_{\text{сум}}$ , %
1	7,2	6,2	1,35	1,35	25,8	25,8
2	5,3	4,5	1,39	1,39	27,9	27,9
3	3,9	3,4	1,32	1,32	24,0	24,0
4	3,05	2,5	1,49	1,49	32,8	32,8
5	2,3	2	1,32	1,32	24,4	24,4
6	1,7	1,5	1,28	1,28	22,1	22,1
7	1,3	1,12	1,35	1,35	25,8	25,8
8	1,12	1	1,25	1,69	20,3	40,8
9	0,88	0,8	1,21	1,21	17,4	17,4
10	0,72	0,63	1,31	1,31	23,4	23,4
11	0,63	0,6	1,10	1,44	9,3	30,6

Примечание. После проходов 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 проводится отжиг.

Как видно из табл. 64, частные коэффициенты вытяжек могут изменяться в пределах 1,1...1,49 в зависимости от места прохода волочения. Суммарные степени деформации до отжига составляют 22...41%. Указанные режимы могут быть откорректированы в зависимости от конструкции волочильных станов.

Вместе с тем, по данным С.И. Бермана, возможно волочение проволоки из бериллиевой бронзы по другим маршрутам. В табл. 65 приведен опробованный маршрут волочения.

Таблица 65

Маршрут волочения проволоки из бронзы БрБ2

Номер прохода	$D_0$ , мм	$D_1$ , мм	$\lambda$	$\lambda_{\text{сум}}$	$\varepsilon$ , %	$\varepsilon_{\text{сум}}$ , %
1	5,95	4,8	1,54	1,54	34,9	34,9
2	4,8	4,4	1,19	1,83	16,0	45,3
3	4,4	4	1,21	2,21	17,4	54,8
4	4	3,84	1,09	2,40	7,8	58,3
5	3,84	3,53	1,18	2,84	15,5	64,8
6	3,53	3,3	1,14	3,25	12,6	69,2
7	3,3	3,04	1,18	3,83	15,1	73,9
8	3,04	2,88	1,11	4,27	10,2	76,6
9	2,88	2,72	1,12	4,79	10,8	79,1
10	2,72	2,5	1,18	5,66	15,5	82,3

Анализ табличных данных показывает, что после чередования черновых проходов волочения с отжигами металл допускает волочение с суммарными степенями деформации до 82%. На станах многократного волочения возможна деформация проволоки диаметром 3,4 мм при скорости протягивания 275 м/мин и накопленной степени деформации до 45%.

На станах 17-кратного волочения со скольжением возможно волочение проволоки до диаметра 0,2 мм.

В случае волочения прутков рекомендованы коэффициенты вытяжек между отжигами на уровне значения 1,5. Рекомендуемая смазка: 90% растительного масла и 10% серы.

С.И. Берманом экспериментальным методом были определены значения коэффициента трения при волочении проволоки из бериллиевой бронзы. Методика испытаний заключалась в протягивании проволоки через волоку из твердого сплава ВК3 на испытательной машине РМ500. Для расчетных процедур применяли формулу И.Л. Перлина для расчета напряжения волочения, подбирая такое значение коэффициента трения по Амонтону-Кулону, при котором совпадали расчетные и экспериментальные значения нагрузок. В зависимости от смазки и условий волочения получили значения коэффициентов трения в диапазоне 0,03...0,11.

Выявлено, что средние значения коэффициентов трения при использовании в качестве смазки растительного и минеральных масел совпадают. Наименьшие значения коэффициента трения достигнуты при использовании твердых смазок в виде парафина и воска.

В других опытах было показано, что при волочении с использованием в качестве смазки парафина, солидола и касторового масла наименьшие усилия волочения достигаются при применении парафина, а наибольшие – при использовании касторового масла. Вместе с тем практика работы волочильных цехов и участков предполагает использование именно растительных масел, иногда смешанных с машинным маслом. Эти разночтения связаны, видимо, с тем, что опыты по определению силы волочения проводятся на испытательных машинах, которые позволяют выполнить эти измерения. Производственные условия отличаются тем, что скорости волочения оказываются гораздо выше, а также становится существенным нагрев инструмента при длительной его работе. В результате вязкость смазок, применяемых в производственных и лабораторных условиях, становится несопоставимой.

## 4. КАДМИЙ И БЕРИЛЛИЙ КАК ЛЕГИРУЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СПЛАВАХ МЕДИ. ОБЗОР ИЗОБРЕТЕНИЙ

### 4.1. Варианты материалов на медной основе, содержащих кадмий

Английская компания IMPERIAL INDUSTRIES LIMITED (Бирмингем) в патенте Великобритании №1237078<sup>1</sup> предложила способ изготовления радиаторов из малолегированных медных сплавов, содержащих кадмий. Отмечается, что медные сплавы, содержащие фосфор и серебро, не позволяют достичь необходимого уровня жесткости в таких конструкциях, как радиаторные системы автомобилей. Температура самоотжига кадмиевой или оловянной бронзы, которая равна приблизительно 360°C, не является достаточной для условий эксплуатации радиаторов.

Предложен материал для теплообменных аппаратов в виде фольги толщиной от 0,001 до 0,01 дюйма (25...250 мкм), изготовленный из медного сплава, содержащего 0,05...0,15% циркония и одного или в совокупности двух элементов – олова и кадмия при их содержании 0,05...0,15% каждого элемента, но не выше 0,15% в сумме. Содержание примесей в сплаве ограничено: 0,01% фосфора и 0,05% магния. Отмечается, что определение теплопроводности в тонкомерных материалах представляет собой значительные трудности, поэтому в качестве величины, характеризующей теплопроводность, выбрана электропроводность с учетом того, что между этими двумя характеристиками существует линейная связь.

Сплав производят путем плавки и литья непрерывным способом, учитывая высокое сродство циркония к кислороду. Медь расплавляют и деоксидируют магнием или фосфором, их количество выбирают таким, чтобы кислород был удален и в сплаве осталось не более 0,05 % магния и не более 0,01 % фосфора. Легирующие элементы могут быть добавлены непосредственно, но предпочтительнее в виде лигатуры. После приготовления сплава расплав как можно быстрее подвергают разливке. Шлак, содержащий оксиды циркония, удаляют с поверхности расплава как можно быстрее, чтобы воспрепятствовать образованию включений ZrO<sub>2</sub> в слитке

В табл. 65 содержатся данные по свойствам сплавов меди с кадмием и другими элементами. Из нее видно, что сплав, содержащий 0,1% кадмия и 0,1% циркония, обладает наилучшим сочетанием свойств. В частности,

---

<sup>1</sup> Пат. № GB1237078 Великобритания, IPC C22C9/02; F28F21/08; C22C9/02; F28F21/00. Copper-base alloy foil heat exchanger elements / JACKSON RUSSELL JOHN; заявитель IMP METAL IND KYNOCH LTD; опубл. 30.06.1971.

предложенные сплавы теряют нагартовку при температурах 400...500°C, что выше аналогичных температур для традиционных сплавов (около 350°C). Испытания на отжиг выполнялись при повышенных температурах, в табл. 66 представлены данные по отжигу в течение 30 мин. При трехминутной выдержке температуры размягчения сплава окажутся на 20...40°C выше. Пластичность предложенных сплавов не уступает пластичности обычных малолегированных сплавов меди.

Таблица 66

Сравнительные характеристики сплавов меди с кадмием по патенту  
Великобритании №1237078

Сплав	Твердость HV после холодной деформации 70–80%	Температура, °C, потери твердости после холодной деформации 70–80%	Электропро- водность, % IACS
Двойные сплавы			
Cu-0,15Sn	133–137	355–365	88
Cu-0,15Cd	128–134	355–365	96
Cu-0,12Zr без закалки	125–128	460–480	94
Cu-0,12Zr после закалки при 800°C	130–134	500–520	90
Тройные сплавы			
Cu-0,10Sn-0,10Cd	138–144	355–375	90
Cu-0,10Sn-0,10Zr без закалки	138–144	400–420	83
Cu-0,10Sn-0,10Zr после закалки при 800°C	140–146	450–470	80
Cu-0,10Cd-0,10Zr без закалки	135–140	400–420	91
Cu-0,10Sn-0,10Zr после закалки при 800°C	138–144	450–470	87

Фирме KOBЕ STEEL LTD выдан патент Японии № JP2001064740<sup>2</sup> на медный сплав для электротехники или электроники, содержащий

<sup>2</sup> Пат. № JP2001064740 Япония, IPC C22C9/00. Copper alloy for electrical and electronic parts / OGURA TETSUZO; заявитель KOBЕ STEEL LTD; опубл. 13.03.2001.

0,01...0,3% Ag, 0,02...0,05% Fe и 0,005...0,02% P. В сплаве поддерживается отношение Fe к P (Fe/P) на уровне 1,0...3,5 при общем содержании Fe и P не более 0,06%.

В сплаве может содержаться кадмий от 0,001 до 0,1% наряду с другими легирующими добавками из числа B, C, S, Ca, V, Ga, Ge, Nb, Mo, Hf, Ta, Bi, Pb, Be, Mg, Al, Ti, Cr, Mn, Ni, Co, Zr, Cd, In, Sb, Si, Sn, Te и Au от 0,001 ... 0,1%, а также Zn от 0,001 ... 1% , но не более 1% по сумме. Сплав может применяться в качестве материала, имеющего повышенные значения прочности, электропроводности, сопротивления отжигу, сопротивления механическому износу и сопротивления электроэрозии.

Японской фирме NIPPON MINING CO выдан патент США № 6093499<sup>3</sup> на фольгу из медного сплава, содержащего от 0,01 ... 0,4% Cr, от 0,01 ... 0,25% Zr, от 0,02 ... 2,0% Zn и, если необходимо, от 0,05 до 1,8% Fe и от 0,05 ... 0,8% Ti. Сплав также может содержать кадмий в количестве от 0,005 до 1,5% наряду с другими элементами, такими как Ni, Sn, In, Mn, P, Mg, Al, B, As, Cd, Co, Te, Ag и Hf, при общем их содержании в пределах 0,005...1,5%. Регламентирован размер включений в фольге: включения размером более 10 мкм должны отсутствовать, а включений, имеющих размеры между 0,5 и 10 мкм, должно быть не более 100 шт/мм<sup>2</sup>. Фольга имеет повышенные прочность и сопротивление отжигу.

Фирме KOBE STEEL LTD выдан патент Японии № JP2000249789<sup>4</sup> на медный сплав, используемый при изготовлении контейнеров для хранения радиоактивных веществ. Сплав содержит 1,0...10 % Ni, 0,2...2,5% Si. Если необходимо, в состав сплава включают 0,001...1,0% металлов из группы Sn, Mn, Al, Ag, In, Pt, Au, 0,001...0,1% Be, Mg, Ca, Ti, Cr, Zr при содержании не более 1,0% (в сумме) Li, B, C, Na, Cd, Hf и не более 5% Zn. Сплав обладает способностью сопротивляться воздействию радиации.

Китайским патентом № CN1186870<sup>5</sup> защищен контактный материал на основе медного сплава для низковольтной аппаратуры. Материал содержит Cd 0,1...5%, C 0,1...5%, B 0,1...5%. Материал отличается высокой теплопроводностью, низким контактным сопротивлением.

---

<sup>3</sup> Пат. № US6093499 США, IPC B21C37/02; C22C9/04. Copper alloy foils / TOMIOKA YASUO; заявитель NIPPON MINING CO; опубл. 25.07.2000.

<sup>4</sup> Пат. № JP2000249789 Япония, IPC G21F5/008; C22C9/00; C22C9/04; C22C9/06; G21F5/002; G21F5/005; G21F9/36. Copper alloy used for radioactive substance conveying/storing container / MIWA YOSUKE; ISONO MASAOKI; заявитель KOBE STEEL LTD; опубл. 14.09.2000.

<sup>5</sup> Пат. № 1186870 Китай, IPC C22C9/00. Copper alloy contact material for low voltage electric equipment / WANG QIAN; заявитель WANG QIAN; опубл. 08.07.1998.

Фирма HITACHI CABLE получила патент Японии № JP10298679<sup>6</sup> на медный сплав с добавками Fe и Ni, а также P, Co, Sn, Mn, Ag, Cd, Pb, Zn, Be, In, Te, Y, Cr, Ti, Zr, Mg и В.

Общее содержание Fe и Ni контролируется в пределах 1...4,5%, содержание P – 0,1...0,8%, при соотношении Fe и Ni к содержанию фосфора 3...10 и отношении Fe/Ni = 0,8...1,2. Этот сплав, как правило, применяется с дополнительными легирующими элементами при их содержании в пределах 0,01...1% Co, Sn, Mn, Ag, Cd, Pb и Zn, 0,01...0,5% Be, In, Te и Y, 0,01...0,2% Cr, Ti, Zr и Mg и 0,001...0,1% В при их общем содержании не более 3%. Предел прочности сплава соответствует сплаву 42, а его электропроводность не менее 50% IACS.

Фирма JAPAN MIKAROI KK получила патент Японии № JP9217135<sup>7</sup> на медный сплав, обладающий высокой электропроводностью. Сплав содержит 0,02...0,7% Te, 0,01...0,5% Zr, 0,05...1,0% Cd и/или 0,05...0,5% Bi.

Отмечается, что сплав обладает высокими значениями теплопроводности и электропроводности, а также высокой прочностью. Сплав легко обрабатывается, обладает повышенной упругостью, улучшенной адгезией для нанесения покрытий, может подвергаться пайке, коррозионно устойчив. Цирконий в сплаве позволяет осуществить термическое упрочнение без потери электропроводности, пластичности и твердости. Прочность может быть улучшена без потери электропроводности введением в состав твердого раствора теллура.

Научно-исследовательский физико-технический институт при Красноярском госуниверситете получил патент РФ №2122039<sup>8</sup> на материал для разрывных электроконтактов на основе меди.

Материал для разрывных электроконтактов состоит из основы, содержащей медь, мелкодисперсные алмазы и кадмий, в него дополнительно введены нитрид бора, металлические ванадий, ниобий, молибден при следующем соотношении компонентов, мас. %: частицы алмаза – 0,01...2,0; нитрид бора – 0,05...0,5; кадмий – 0,5...4,0; ванадий – 0,1...8,0; ниобий – 0,2...6,0; молибден – 0,2...5,0; медь – остальное; причем суммарное содержание тугоплавких металлов (ванадий, ниобий, молибден) не превышает 10 %.

---

<sup>6</sup> Пат. № JP10298679 Япония, IPC C22C9/06. High strength and high conductivity copper alloy / YAMAMOTO YOSHINORI, SASAKI HAJIME; заявитель HITACHI CABLE; опубл. 10.11.1998.

<sup>7</sup> Пат. № JP9217135 Япония, IPC C22C9/00. High conductivity copper alloy / MIKAWA TSUNEAKI; заявитель JAPAN MIKAROI KK; опубл. 19.08.1997.

<sup>8</sup> Пат. № 2122039 РФ, IPC C22C9/00. Материал для разрывных электроконтактов на основе меди Иванов В.В., Кирко В.И., Шао Ван-Чжу; заявитель Научно-исследовательский физико-технический институт при Красноярском госуниверситете; опубл. 10.03.1999.



Фирма HITACHI CABLE получила патент Японии № JP2004060018<sup>9</sup> на способ изготовления фольги из медного сплава, предназначенной для использования в электронике. Сплав для этих целей представляет собой медь, легированную малыми количествами добавок: 50...500 ppm одного из элементов или в их сочетании из списка Fe, Sn, Zr, Cr, Ag, Cd, Sb, Bi and In, при содержании кислорода не более 10 ppm. Достигаются следующие повышенные показатели: повышенные значения прочности в состоянии нагартовки прокаткой, сопротивления отжигу, числа перегибов до разрушения. Показатели достигнуты за счет текстурования металла после отжига. Продукт может быть использован в устройствах вычислительной техники: TAB (Tape Automated Bonding) и FPC (Flexible Printed Circuit board).

Фирма HITACHI CABLE получила патент Японии № JP2002363669<sup>10</sup> на материал электрода для батарей. Материал представляет собой медный сплав, содержащий не менее 50 ppm в общей сумме элементов Cr, Zr, Ag, Cd, Sn, Sb and Bi и 30 ppm кислорода. В материале подавлено появление заусенцев в операциях вырубки контактов батарей.

По патенту Великобритании GB297594<sup>11</sup> кадмиевая бронза используется в качестве материала с высокой электропроводностью для изготовления части прочного кабеля (трубного сердечника и проволоки), имеющего композиционное устройство (рис. 107). В качестве материала высокой прочности для изготовления проволоки, также входящей в состав кабеля, используется алюминиевая бронза.

В патенте США № 6689232<sup>12</sup> приведен обзор патентных материалов, относящихся к проблеме создания контактных материалов (с электропроводностью выше 90% IACS) на медной основе с улучшенными характеристиками. Отмечается, что существующие аналоги имеют недостатки.

---

<sup>9</sup> Пат. № JP2004060018 Япония, IPC C22C9/00; H05K1/09. Copper foil for electronic part / YAMAMOTO YOSHINORI; SHIMADA TAKESHI; заявитель HITACHI CABLE; опубл. 26.02.2004.

<sup>10</sup> Пат. № JP2002363669 Япония, IPC C22C9/02; H01M4/66. Rolled copper foil and electrode material for battery using the same / YOKOMIZO KENJI; YAMAMOTO YOSHINORI; заявитель HITACHI CABLE; опубл. 2002-12-18.

<sup>11</sup> Пат. GB297594 Великобритания, IPC H01B5/08; H01B5/00. Improvements in and relating to electrical conductors; заявитель HENRY CHARLES ANSTEY; THOMAS BOLTON; опубл. 27.09.28.

<sup>12</sup> Пат. №6689232 США, IPC C22C 009/04. Copper alloy / Bhargava; Ashok K.; опубл.10.04.04.

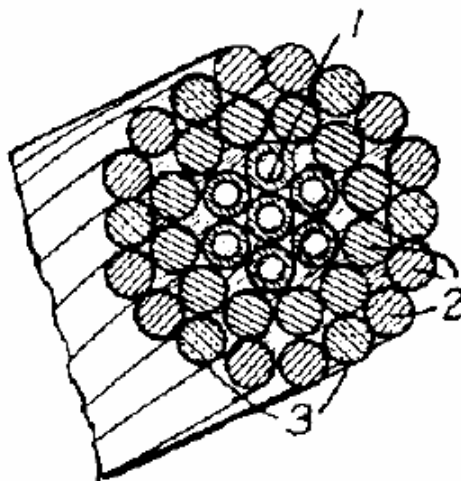


Рис.107. Устройство кабеля по патенту Великобритании №GB297594:  
1 – сердечник из труб; 2 – проволока из материала с высокой электропроводностью; 3 – проволока из материала с повышенной прочностью (алюминиевая бронза)

Например, по патенту США №3677745 медный сплав содержит 0,01...5,0 мас.% магния, 0,002...4,25% фосфора, 0,02...0,2% серебра и/или 0,01...2,0% кадмия, медь – остальное. Для сплавов такого типа характерны следующие свойства: временное сопротивление 90 ksi (килофунтов на квадратный дюйм), или 620 МПа, электропроводность IACS 70%. Для анализа потребительских характеристик вводится понятие фактора произведения временного сопротивления (предела прочности) на электропроводность. Этот фактор в этом случае равен 6300 (размерность этого фактора в дюймовой системе единиц, видимо, равна ksi·%). Дополнительные варианты производства контактного материала приводят к следующим вариантам соотношений: временное сопротивление 55 ksi при электропроводности IACS 95% – фактор в этом случае равен 5225 ksi·% и временное сопротивление 80 ksi при электропроводности IACS 70% – фактор в этом случае равен 5600 ksi·%.

Отмечается, что сплавы с такими характеристиками обладают лучшими свойствами, чем чистая медь. Сплавы отличаются хорошей деформируемостью, однако их сопротивляемость отжигу ограничена сохранением значительной части прочности при 710°F (377°C) и потерей значительной части прочности при 800°F (427°C) даже при времени теплового воздействия в течение нескольких минут.

По патенту США №4427627 медный сплав содержит 0,10...0,50% кобальта, 0,04 ... 0,25% фосфора (при отношении содержания кобальта к содержанию фосфора 2,5...5). Сплав может иметь добавки 0,01...0,35% магния, 0,01...0,70%, кадмия, 0,01...0,35% серебра, 0,01...0,70% цинка,

0,01...0,25% олова. Недостатком исследований, выполненных в рамках этого патента, является неисследованность вопроса влияния частиц фосфидов магния на характеристики пластичности, сопротивления отжигу при поддержании уровня высокой прочности и электропроводности.

В патенте Китая № CN1305017<sup>13</sup> предложен медный сплав для изготовления электрических контактов. Материал содержит углерод (0,1...2,0%), карбид вольфрама (0,01...1%), Cd (0,1...4%), карбид ниобия (0,5...5%), Ni (0,5...3%), глинозем (0,5...5%), оксид лантана (0,01...2%), кремний (0,1...1%), В (0,1...1%). Преимуществами сплава являются высокие значения электропроводности и теплопроводности, сопротивление образованию электрической дуги.

Фирма NIPPON MINING CO получила патент Японии № JP2000355720<sup>14</sup> на материал, из которого можно изготовить фольгу для цепей клавиатур вычислительных машин (FPC – flexible printed circuit). Материал представляет собой фольгу из медного сплава, который содержит 100...500 ppm кислорода, один или более одного элементов при их содержании не более 80 ppm Pb, 120 ppm Sn, 350 ppm Ag, 350 ppm Zn, 350 ppm Cd, 350 ppm In, 500 ppm Fe, 500 ppm Ni, 500 ppm Co.

Общее содержание элементов рассчитывается с помощью показателя Т по формуле  $T=4,5[Pb]+3,0[Sn]+[Ag]+[Zn]+[Cd]+[In]+0,6[Fe]+0,3[Ni]+0,5[Co]$ , где величины в квадратных скобках выражают содержание элемента в единицах измерения ppm. В сплаве содержание S, As, Sb, Bi, Se и Te должно быть меньше 30 ppm. Фольга изготавливается толщиной 5...50 мкм и характеризуется температурой отжига 120...150°C, временным сопротивлением 300 МПа при 30°C, высоким сопротивлением разрушению при изгибе.

Испанской фирме FARGA LACAMBRA выдан патент США № US6103188<sup>15</sup> на медные сплавы высокой электропроводности, полученные методом непрерывного и полунепрерывного литья.

Сплав содержит, по крайней мере, один элемент, выбранный из следующего списка: 5...800 мг/кг Pb, 10...100 мг/кг Sb, 5...1000 мг/кг Ag, 5...700 мг/кг Sn, 1...25 мг/кг Cd, 1...30 мг/кг Bi, 20...500 мг/кг Zn,

<sup>13</sup> Пат. № CN1305017 Китай, IPC C22C9/00; C22C32/00; H01H1/02. Copper-based composition used as electric contacts. / LIU WEI; заявитель LIU WEI; опублик. 25.07.2001.

<sup>14</sup> Пат. № JP2000355720 Япония, IPC C22F1/00; C22C9/00; C22C9/02; C22C9/04; C22C9/06; C22C9/08; C22F1/08. Rolled copper foil for flexible printed circuit board, and its manufacture / HATANO TAKATSUGU; KUROSAWA YOSHIO; заявитель NIPPON MINING CO; опублик. 26.12.2000.

<sup>15</sup> Пат. № US6103188 США, IPC C22C9/02; C22C9/04; C22C9/06; C22C9/08. High-conductivity copper microalloys obtained by conventional continuous or semi-continuous casting / GUIXAARDERIU JOSEORIO; GARCIA ZAMORA MIQUEL; ESPIELL ALVAREZ FERRAN; FERNANDEZ LOPEZ MIQUEL ANGEL; ESPARDUCER BROCO ARACELI; SEGARRA RUBIK MERCE; CHIMENOS RIBERA JOSEP; заявитель FARGA LACAMBRA; опублик. 15.08.2000.

10...400 мг/кг Fe, 15...500 мг/кг Ni, 1...15 мг/кг S и во всех случаях 20...500 мг/кг кислорода. Сплав пригоден для применения в качестве проводника наподобие чистой меди, однако имеет более высокое сопротивление отжигу, лучшие механические свойства, малую дисперсию механических свойств. Предпочтительная сфера применения сплава – для изготовления проводников тока в виде проволоки с повышенными требованиями к механическим свойствам при повышенных температурах, в электронике или микроэлектронике.

В табл. 67 представлены результаты испытаний сплавов меди с малыми количествами легирующих элементов.

Таблица 67

Химический состав и свойства сплавов меди по патенту США №6103188

№ п/п	Cu+Ag, %	Содержание элементов, ppm											T, °C	IACS, %	$\sigma_B$ , МПа
		Pb	Sn	Ni	Ag	Sb	Fe	Cd	Bi	Zn	S	O <sub>2</sub>			
1	99,93	501	17	46	12	15	62	0,3	0,9	33	12	177	195	100,9	405
2	99,95	375	21	30	10	1	9	0,2	1,4	26	12	204	201	100,2	400
3	99,95	52	265	132	29	12	1	5,1	0,8	8	8	141	206	100,0	406
4	99,96	141	71	78	58	12	23	0,3	2,0	28	6	138	225	100,9	405
5	99,92	395	99	103	92	23	16	3,5	2,2	118	3	182	230	100,6	444
6	99,92	365	158	134	142	22	18	3,3	1,8	96	7	174	238	100,4	465
7	99,93	389	97	91	95	12	19	2,1	2,7	39	6	245	242	100,8	445
8	99,92	428	79	145	115	21	24	4,7	1,3	95	4	286	270	99,8	432
9	99,93	482	75	80	75	12	10	3,0	2,3	56	9	332	290	100,3	428
10	99,94	46	275	192	42	11	37	2,0	1,9	21	13	95	305	100,0	449
11	99,94	364	67	52	468	67	26	3,4	1,8	48	5	170	305	99,8	532
12	99,91	101	589	107	49	16	19	1,2	2,3	27	9	182	355	100,1	510

Авторы патента считают, что основной стратегией при разработке современных токопроводящих систем является достижение высокой электропроводности. Однако в настоящее время возникла необходимость в материалах, сохраняющих нагартовку при повышенных температурах, причем требования к электропроводности могут быть снижены до 35...70% IACS (против 101% IACS для чистой меди). В то же время эти проводники должны быть более прочными и обладать временным сопротивлением на уровне 500...700 МПа против значения 380 МПа, характерного для чистой меди. Например, сплавы медь-железо имеют электропроводность на уровне 60% IACS, а предел прочности 550 МПа.

В описании к патенту отмечается, что некоторые металлы, такие как Pb, Ag, Sn, Bi, Cd, Zn, Fe, Ni, металлоид Sb и один неметаллический элемент – S, являются подходящими для микролегирования меди. Небольшие количества этих элементов, будучи добавленными в медь, значительно увеличивают прочность после холодной деформации на уровне 80%. Они также увеличивают температуру, при которой прочность, достигнутая при нагартовке, начинает уменьшаться. Отмечается также, что в меди, отлитой способом непрерывного и полунепрерывного литья, всегда

содержится кислород; при его содержании в пределах 170...210 мг/кг достигается наибольший эффект повышения температуры отжига меди.

Сплавы меди, полученные на уровне микролегирования с добавлением небольшого количества элементов из группы Pb, Ni, Fe, Zn, Cd, Bi, Ag, Sn, Sb и/или S, а также кислорода при концентрации 70...110 ppm, обладают температурой отжига на 12°C выше, чем при содержании кислорода 110...180 ppm. Температура отжига для тех же сплавов при содержании кислорода 180...300 ppm выше только на 8°C.

На рис. 108 показано изменение предела прочности в зависимости от температуры отжига в течение 2 ч образцов меди и сплава №11, полученного на уровне микролегирования.

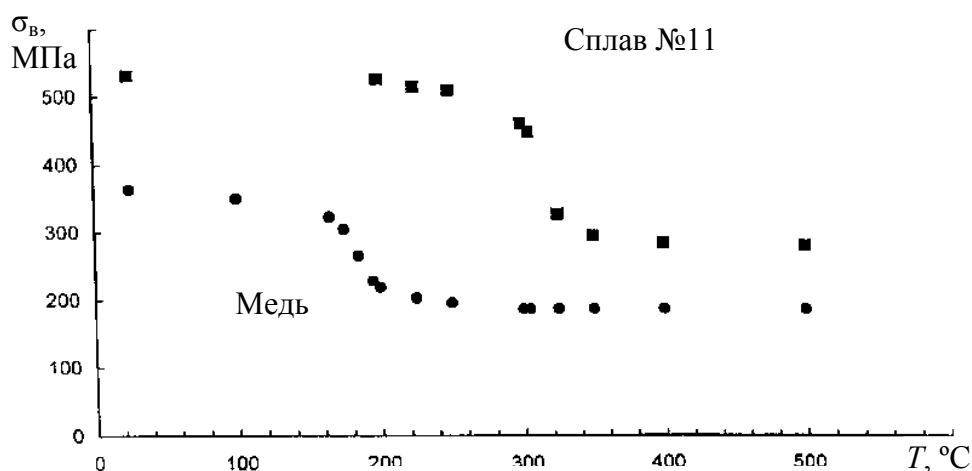


Рис. 108. Изменение предела прочности в зависимости от температуры отжига в течение 2 ч образцов меди и сплава №11, полученного на уровне микролегирования по патенту США №6103188

Фирма HITACHI CABLE получила патент Японии № JP2000303128<sup>16</sup> на термически стабильную медную фольгу для токосъемника батареи. Содержание кислорода в фольге ограничено 30 ppm, а общее содержание Ag, Bi, Cd, Cr, Sb, Sn и Zr должно превышать 50 ppm. При использовании такого материала прокатанная фольга способна сохранять прочностные характеристики в интервале температур 100...200°C. Достигнуты характеристики предела прочности не менее 460 МПа, а также не менее 400 МПа после нагрева при 200°C в течение 30 мин. Такие показатели требуются при работе литиевой батареи, а также гибких проводочных проводников тока в печатающих устройствах ЭВМ.

<sup>16</sup> Пат. № JP2000303128 Япония, IPC C22F1/00; C22C9/00; C22F1/08; H01M4/66. Thermally stable high strength rolled copper foil and current collector for secondary battery / YAMAMOTO YOSHINORI; SASAKI HAJIME; заявитель Hitachi cable; опубли. 31.10.2000.

Фирма KOBЕ STEEL LTD получила патент Японии № JP7166279<sup>17</sup> на состав и способ обработки медного сплава, обладающего высокой коррозионной стойкостью, способностью к высадке и хорошей обрабатываемостью.

Сплав состоит из 25...40% Zn, 0,1...8% Mn, остальное – медь. Он может включать 0,001...2% одного из группы элементов Sn, P, Mg, Al, Cr, Fe, Co, Ag, Cd, Sb, Ti, Zr, In, B, Ta, Si, Pd. Полученный материал подвергают отжигу при 450...600°C в течение 30 мин и холодной деформации при обжати не менее 10%. Затем материал отжигают при 350...500°C в течение 30 мин. Достигается коррозионная стойкость на уровне коррозионной стойкости, характерной для нейзильбера.

Фирма MITSUBISHI MATERIALS CORP получила патент Японии № JP6184673<sup>18</sup> на медный сплав, обладающий повышенным сопротивлением питтинг-коррозии. Сплав предназначен для изготовления трубопроводов холодной и горячей воды. Сплав содержит 0,005...5% одного из элементов Te или Cd или их сочетания, если необходимо, то 0,005...0,5% P и 0,05...5% одного из элементов Sn или Ag, а также 0,005...1% одного или по совокупности элементов из группы Ti и PЗМ.

Московский вечерний металлургический институт и Всесоюзный электротехнический институт получили а.с.СССР №1207169<sup>19</sup> на сплав на основе меди, содержащий бериллий и металл, выбранный из группы, содержащей висмут, свинец и теллур. Сплав отличается тем, что, с целью повышения электропроводности он дополнительно содержит кадмий при следующем соотношении компонентов, мас. %: кадмий – 0,4...0,6, бериллий – 0,01...0,5, металл, выбранный из группы, содержащей висмут – 0,05...0,1, свинец – 0,05...0,1, теллур – 0,001...0,01, медь – остальное.

Патентом РФ №2009562<sup>20</sup> защищен спеченный материал на основе меди для коммутирующих контактов.

Изобретение относится к порошковой металлургии. Сущность изобретения заключается в том, что предложен спеченный материал на основе меди для коммутирующих контактов следующего состава, мас. %:

---

<sup>17</sup> Пат. № JP7166279 Япония, IPC C22C9/04; C22F1/08. Copper-base alloy excellent in corrosion resistance, punchability, and machinability and production thereof / OGURA TETSUZO; NOMURA YUKIYA; заявитель HITACHI CABLE; опубл. 27.06.1995.

<sup>18</sup> Патент № JP6184673 Япония, IPC C22C9/00; C22C9/02; E03C1/00; F16L9/02. Pitting corrosion resistant copper alloy piping for feeding water and hot water / CHO TOSHIYUKI; SHIRAISHI YOSHIMASA; TAKAHASHI TSUTOMU; WATANABE MASAHITO; заявитель MITSUBISHI MATERIALS CORP; опубл. 05.07.1994.

<sup>19</sup> А.с. №1207169 СССР, IPC C22C9/00. Сплав на основе меди / Л.И. Гофеншефер, М.П. Леонов, В.М. Чурсин [и др.]; заявители Московский вечерний металлургический институт, Всесоюзный электротехнический институт; опубл. 27.06.2000.

<sup>20</sup> Пат. №2083713 РФ, IPC C22C9/00. Спеченный материал на основе меди для коммутирующих контактов / Правоверов Н.Л., Колонин Ю.Г.; заявители Н.Л. Правоверов, Ю.Г. Колонин; опубл. 15.03.1994.

карбид титана – 7...13; ниобий – 1,5...5 или пятиокись ниобия – 2,5...7,6; по крайней мере один компонент, выбранный из группы, содержащей кадмий, цинк, олово, окись кадмия, окись цинка, двуокись олова, кобальт, графит – 0,5...3; медь – остальное.

Добавки Cd, Zn, Sn, CdO, ZnO, SnO<sub>2</sub>, попадая в зону воздействия дугового разряда, испаряясь, обеспечивают аблирующий эффект, снижая тем самым перегревы поверхности контакта и, следовательно, эрозионный износ. Добавки графита и кобальта в виде дисперсных равномерно распределенных включений сопровождаются ускорением движения опорного пятна дуги, перескоками пятна по частицам включений, что также снижает перегревы поверхности контакта. Кроме того, частицы графита сгорают с образованием в зоне дугового воздействия восстановительного СО, что предохраняет поверхность контакта от окисления, стабилизирует контактное сопротивление.

Фирма MITSUBISHI MATERIALS CORP получила патент Японии № JP6184673<sup>21</sup> на способ производства высокопрочного медного сплава. Сплав содержит 10...35% Mn и 5...15% Al или 0,1...15 мас.% одного из металлов или в сумме 0,01...10 Ni, Co, Fe, Ti, V, Cr, Si, Nb, Mo, Sn, Mg, P, Be, Sb, Cd, As, Zr, Zn, B, Y и La. Для его получения подготавливают расплав меди, подают аргон в расплавленный металл для удаления водорода и осуществляют разливку. Слиток нагревают до 230...660°C, выдерживают при этой температуре и подвергают обработке. Полученный сплав обладает высокой прочностью, способностью не разрушаться при изгибе, что востребовано в электронике, электротехнике при конструировании пружин, контактных систем и несущих конструкций.

Фирма NIPPON MINING CO получила патент США № US5077005<sup>22</sup> на медные сплавы, обладающие высокой электропроводностью, хорошей обрабатываемостью и высоким сопротивлением отжигу. Сплавы содержат по крайней мере один элемент из группы, состоящей из 10...100 ppm In, 10...1000 ppm Ag, 10...300 ppm Cd, 10...50 ppm Sn, 10...50 ppm Sb, 3...30 ppm Pb, 3...30 ppm Bi, 3...30 ppm Zr, 3...50 ppm Ti и 3...30 ppm Hf. Сера и кислород являются нежелательными примесями, и их содержание ограничено 3 ppm и 5 ppm соответственно. Содержание остальных нежелательных примесей ограничено не более 3 ppm по сумме. Сплав наиболее применим для изготовления обмоток магнитов, проводников тока

---

<sup>21</sup> Пат. № JP5009619 Япония, IPC C22B9/05; C22B9/16; C22C1/02; C22C9/05; C22F1/08. Production of high-strength copper alloy / ISHIDA KIYOHITO; NISHIZAWA TAIJI; KAINUMA RYOSUKE; ASAI MASATO; OGURI AKIHIRO; SATO KADOMASA; заявитель FURUKAWA ELECTRIC CO LTD; опублик. 19.01.1993.

<sup>22</sup> Пат. № US5077005 США, IPC C22C9/00. High-conductivity copper alloys with excellent workability and heat resistance / KATO MASANORI; заявитель NIPPON MINING CO; опублик. 31.12.1991.

в электронике и устройствах автоматики, в том числе в печатающих устройствах.

В описании к патенту, в частности отмечается, что медь является хорошим проводником тока, но плохим конструкционным материалом из-за малой прочности. Легирование меди другими элементами приводит к упрочнению, но одновременно к потере электропроводности, что недопустимо. Проблема состоит в том, что применение чистой меди в проводниках тока приводит к опасности обрыва или вытягивания при волочении или подобных операциях. В частности, при покрытии проволоки уретаном или полиамидом уменьшается прочность проволоки, достигнутая при нагартовке, в результате теряется форма проводника.

В электронике все большее место отводится миниатюризации проводников, утонению проволоки, в результате проводники становятся все менее прочными. Цель, которую поставили перед собой разработчики патента, – достижение повышенной прочности при незначительном уменьшении электропроводности. В табл. 68 и 69 отражен химический состав сплавов и достигнутые характеристики. В таблицах обозначено:

$T$  – температура потери нагартовки,  $IACS_d$  и  $IACS_o$  – соответственно величины  $IACS$  материалов в деформированном и отожженном состояниях.

Фирма NIPPON MINING CO получила патент Японии № JP3193849<sup>23</sup> на медный сплав, обладающий мелкокристаллической структурой и пониженной прочностью, а также на способ его производства. Сплав отличается высокой стойкостью к трещинообразованию под воздействием остаточных напряжений, образованию трещин при сварке и пайке. Сплав содержит 3...25% Zn, 0,005...2,0% одного или более элементов из группы Pb, Fe, Sn, Al, Mn, Ni, P, As, Te, Cr, Co, Zr, V, Be, Cd, Si, B, In, Ti, Mg, Hf и Ge. Для производства листов из этого сплава используется повторяющийся цикл проходов холодной прокатки и отжига. Достигается размер зерна не более 0,015 мм; последним проходом холодной прокатки при обжатии 1...15%, если это необходимо, добиваются повышения показателя паяемости.

Фирма NIPPON MINING CO получила патент Японии № JP3162553<sup>24</sup> на способ производства высокопрочного и электропроводного медного сплава, обладающего хорошей способностью к изгибу. Сплав содержит 0,4...4,0% Ni, 0,1...1,0% Si, а также, при необходимости, 0,001...2,0% одного или более элементов из списка Fe, Mg, Al, Mn, Co, Zn, Ti, Zr, Pb,

---

<sup>23</sup> Пат. № JP3193849 Япония, IPC C22C9/04; C22F1/08. Copper alloy having fine crystalline grain and low strength and its production / TOE TAMIO; заявитель NIPPON MINING CO; опубл. 23.08.1991.

<sup>24</sup> Пат. № JP3162553 Япония, IPC C22C9/06; C22F1/08; H01B1/02. Manufacture of high strength and high conductivity copper alloy having good bendability / HIRANO YASUO; заявитель NIPPON MINING CO; опубл. 12.07.1991.



Cd, In, Ag и P. Предусмотрена термическая обработка при температуре выше 700°C для достижения размера зерна 1...10 мкм. Сплав подвергается окончательной чистой прокатке при обжатиях не более 40% и старению при температуре 300...700°C.

Таблица 68

Химический состав, ppm, сплавов на основе меди  
по патенту США №US5077005

Номер	In	Ag	Cd	Sn	Sb	Pb	Bi	Zr	Gf	Ti	S	O <sub>2</sub>	Всего
1	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	-	<3
2	60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	2	<3
3	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	3	<3
4	-	500	-	-	-	-	-	-	-	-	1,1	3	<3
5			100	-	-	-	-	-	-	-	1,5	3	<3
6	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	0,5	2	<3
7	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	0,8	2	<3
8	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	0,5	2	<3
9	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	0,6	2	<3
10	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	0,2	-	<3
11	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	0,4	-	<3
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	30	0,2	2	<3
13	20	-	-	-	-	-	-	10	-	-	0,5	3	<3
14	60	-	-	-	-	-	-	-	10	-	0,4	2	<3
15	60	-	-	-	-	-	-	-	-	20	0,2	2	<3
16	—	100	-	-	-	-	-	-	-	20	0,8	4	<3
17	-	-	-	20	-	-	-	10	-	-	0,3	2	<3
18	—	200	-	-	-	-	-	10	-	-	0,5	3	<3
19	-	-	50	-	-	-	-	-	10	-	0,6	2	<3
20	-	-	-	-	20	-	-	-	-	20	0,4	2	<3
21	-	-	-	-	-	10	—	10	-	-	0,8	3	<3
22	-	-	-	-	-	-	10	—	10	-	0,5	2	<3
23	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	2	“
24	300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,3	3	”
25	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6,0	12	”
26	-	-	400	-	-	-	-	-	-	-	0,6	3	”
27	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	0,5	10	”
28	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	0,7	2	”
29	-	5	-	-	-	-	-	-	-	-	0,8	2	”
30	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	0,7	3	”
31	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	1,0	3	”
32	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	0,6	3	”
33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	1,1	3	”
34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1	2	<3
35	—	12	-	-	-	-	-	-	-	-	8,3	5	

Таблица 69

Свойства сплавов на основе меди по патенту США №US5077005

Номер	$\sigma_B$ , МПа	$T$ , °C	IACS <sub>д</sub> , %	IACS <sub>о</sub> , %
1	401	250	100,4	102,4
2	396	280	100,3	102,4
3	382	320	100,2	102,3
4	371	320	99,9	101,8
5	428	300	99,6	101,6
6	408	240	99,9	102,0
7	412	230	99,8	101,9
8	424	210	99,3	101,3
9	422	220	99,2	101,3
10	415	350	100,0	102,1
11	403	330	100,1	102,2
12	409	330	99,5	101,6
13	404	320	100,1	102,2
14	423	340	100,3	102,3
15	425	330	100,0	102,0
16	413	290	100,0	102,1
17	405	320	99,9	102,0
18	408	330	99,7	101,7
19	422	310	99,4	101,5
20	417	300	99,6	101,7
21	401	290	100,3	102,4
22	404	300	99,7	101,8
23	407	120	100,5	102,5
24	373	350	98,2	101,1
25	403	190	98,9	101,5
26	376	320	96,8	99,3
27	432	180	99,7	101,9
28	384	300	97,9	100,5
29	408	120	100,1	102,4
30	435	240	98,6	101,2
31	406	450	98,3	100,8
32	402	430	98,6	101,1
33	377	380	96,2	98,7
34	418	120	100,5	102,6
35	452	150	97,8	100,8

Фирма NIPPON MINING CO получила патент Японии № JP3162553<sup>25</sup> на высокопрочный и термически устойчивый медный сплав с повышенными упругими свойствами. Сплав содержит 10...30% Zn, 5...25% Ni, 0,001...1% Mn и 0,01...1% Si, а также 0,01...2% один или несколько элементов из списка Te, Cr, Co, Zr, V, Be, Cd, As, P, Sn, Fe, Mg, In, Ti и Al. Сплав отличается высокой прочностью, упругими свойствами, в связи с чем он может быть применен для изготовления деталей повышенной упругости в соединителях, терминалах, цепях, выключателях и др. Фирма NIPPON MINING CO получила патент Японии № JP3087326<sup>26</sup> на способ производства медного сплава для применения в радиаторной технике. Сплав содержит 1...5% Zn; 0,01...3% Sn, 0,1...5% Ni, 0,01...2% Si, а также 0,001...2,0% одного или более компонентов из группы элементов Al, Fe, Pb, As, Sb, B, Co, Cr, Mn, Te, In, Ti, Zr, Hf, Be, Mg, Ag, Cd, Ge. Слиток сплава подвергают горячей и холодной прокатке, отжигу при температуре 500...800°C в течение 15 мин, затем холодной прокатке при обжатии 3...20%, при этом в листовой заготовке размер зерна составляет не более 15 мкм, что позволяет ее использовать в радиаторной технике.

Фирма FURUKAWA ELECTRIC CO LTD получила патент Японии № JP3072042<sup>27</sup> на медный сплав для изготовления троллейного провода. Сплав содержит 0,03...0,35% Zr, 0,005...1,5% одного или более элементов 0,005...0,3% Mg, 0,01...1,5% Zn, 0,005...0,2% Ag, 0,005...0,5% Cd. Примеси в сплаве ограничены: не более 100 ppm Sn, не более 50 ppm Si, не более 50 ppm P, не более 100 ppm Fe, не более 100 ppm Ni, не более 20 ppm Pb, не более 20 ppm As, не более 20 ppm Sb, не более 20 ppm Bi, не более 10 ppm S. Троллейный провод из этого сплава обладает высоким сопротивлением износу скользящего контакта, прочностью, сопротивлением отжигу и наиболее подходит для высокоскоростных магистралей.

Фирма FURUKAWA ELECTRIC CO LTD получила патент Японии № JP3072041<sup>28</sup> на медный сплав для изготовления троллейного провода. Сплав содержит 0,001...0,03% Zr, 0,001... 0,1 % Mg, 0,01...0,5% Zn,

---

<sup>25</sup> Пат. № JP3111529 Япония, IPC C22C9/04, C22C9/06. High-strength and heat-resistant spring copper alloy / WATANABE HIROAKI; заявитель NIPPON MINING CO; опубл. 13.05.1991.

<sup>26</sup> Пат. № JP3087326 Япония, IPC C22C9/04; C22F1/08. Manufacture of copper alloy and copper alloy material for radiator plate / TOE TAMIO; заявитель NIPPON MINING CO; опубл. 12.04.1991.

<sup>27</sup> Пат. № JP3072042 Япония, IPC B60M1/13; C22C9/00. Copper alloy for trolley wire / ASAI MASATO; SHINOZAKI SHIGEO; SATO KADOMASA; OYAMA YOSHIMASA; OKUNO MICHIO; заявитель FURUKAWA ELECTRIC CO LTD; опубл. 27.03.1991.

<sup>28</sup> Пат. № JP3072041 Япония, IPC C22C9/00; H01B1/02. Copper alloy for trolley wire / ASAI MASATO; SHINOZAKI SHIGEO; SATO KADOMASA; заявитель FURUKAWA ELECTRIC CO LTD; опубл. 27.03.1991.

0,001...0,2% Ag, 0,005...0,2% Cd и примеси не более 30 ppm Sn, 30 ppm Si, 50 ppm P, 30 ppm Fe, 30 ppm Ni, 10 ppm Pb, 10 ppm As, 10 ppm Sb, 10 ppm Bi, 10 ppm S. В дополнение к высокой износостойкости сплав обладает повышенной теплопроводностью.

Фирма NIPPON MINING CO получила патент Японии № JP2118037<sup>29</sup> на высокопрочный медный сплав, обладающий повышенной теплопроводностью с улучшенной адгезионной способностью. Сплав содержит 0,1...2,0% Mg, 0,001...0,04% P, 0,001...3,0% одного или более компонентов из числа Be, Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Zr, Mo, Ag, Cd, Pb, In, Sn, В. Поверхность изделий из сплава имеет показатели шероховатости  $R_a$  не более 0,20 мкм и  $R_{max}$  не более 1,5 мкм. Сплав обладает повышенной адгезией к оксидирующей пленке и может применяться в качестве материала полупроводниковой аппаратуры.

Фирма MITSUBISHI METAL CORP получила патент США № US4886641<sup>30</sup> на медный сплав для изготовления упругого электрического контакта (рис. 109), обладающего высокой прочностью при уменьшенной анизотропии характеристик. Предложенный сплав обладает повышенной адгезией для проведения операции пайки. Анизотропия снижена в двух направлениях: направлении обработки и перпендикулярном к нему направлении. В результате из сплава могут быть получены очень тонкостенные детали, даже если формообразующих операций окажется большое количество. Сплав содержит 2,2...5% Ti,

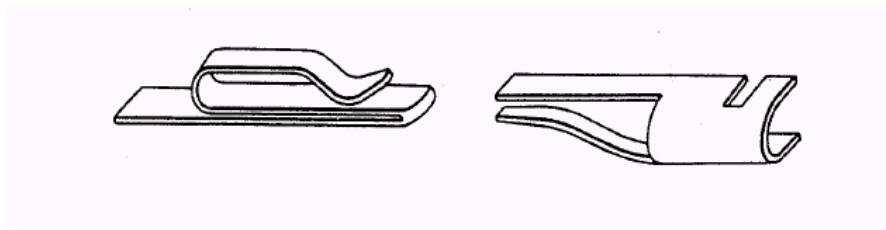


Рис. 109. Упругий электрический контакт фирмы MITSUBISHI METAL CORP по патенту США №US4886641

0,1...0,8% Co, 0,02...0,5% Cr, 0...0,6% Ni и/или Fe, 0...0,5% по крайней мере одного из элементов Ca, Mg, Zn, Cd, Li, Zr, Si, Mn, Sn, Al.

Роль последних элементов и среди них кадмия заключается в улучшении смачиваемости поверхности и достижении лучшей адгезии для припоев. Технология получения сплава состоит в плавлении шихты в

<sup>29</sup> Пат. № JP2118037 Япония, IPC C22C9/00; C22F1/08; H01L23/48. High tensile and high conductivity copper alloy having excellent adhesion of oxidized film / HIRANO YASUO; TOE TAMIO; заявитель NIPPON MINING CO; опублик. 02.05.1990.

<sup>30</sup> Пат. № US4886641 США, IPC C22C9/00. Electrical contact spring material made of copper base alloy of high strength and toughness with reduced anisotropy in characteristics / IWAMURA TAKURO; KOBAYASHI MASAO; заявитель MITSUBISHI METAL CORP; опублик. 12.12.1989.

графитовом тигле, установленном в вакуумной высокочастотной печи. Отливаются цилиндрические слитки, имеющие диаметр 60 мм, массой 5 кг. После скальпирования слитки проковываются и прокатываются в условиях горячей деформации в листы толщиной 6 мм и шириной 100 мм. Материал обрабатывается на твердый раствор термообработкой при 920°C в течение 1 ч и подвергается закалке в воду.

Листы подвергаются циклической обработке, состоящей из холодной прокатки и отжига при температурах от 360 до 500°C. Проход чистовой прокатки выполняется при обжати 50%. Для снятия остаточных напряжений применяют отжиг при 360°C в течение 20 мин. Получают тонкие полосы толщиной 0,25 мм, из которых и изготавливают контакты.

Фирма FURUKAWA ELECTRIC CO LTD получила патент Японии № JP1100231<sup>31</sup> на медный сплав, работающий в условиях высоких механических напряжений в электротехнике и электронике. Сплав содержит 3,5...10,0% Ni и 0,2...4,0% Al, 0,005...5,0% одного или более компонентов из числа: 0,05...5,0% Zn, 0,01...5,0% Mn, 0,001...0,8% Mg, 0,001...0,8% Ca, 0,05...1,0% Cd и 0,001...0,5% Ag.

В сплаве могут присутствовать также 0,005...1,0% в сумме или отдельно по 0,005...4,0% Cr, 0,001...0,4% V, 0,005...0,4% Ti, 0,001...0,2% Y, 0,005...0,2% Zr, 0,005...0,4% Co, 0,005...0,4% Fe-P ( $\text{Fe}_x\text{P}_y$ ), 0,005...4,0% Cr-P ( $\text{Cr}_x\text{P}_y$ ) и 0,005...0,4% Co-P ( $\text{Co}_x\text{P}_y$ ). В сплаве могут находиться примеси не более 100 ppm O<sub>2</sub>, 10 ppm S. Достигается структура сплава на уровне размера зерна 20 мкм. Сплав отличается высокой коррозионной стойкостью, смачиваемостью припоями, термостойкостью и относительно низкой стоимостью.

Фирма NIPPON MINING CO получила патент Японии № JP1056842<sup>32</sup> на фольгу из медного сплава с повышенной упругостью. Фольга применяется для укомплектования устройств ЭВМ. Применяемый сплав содержит 0,005...1,5% одного или более элементов из группы: 0,005...0,05% P или B, 0,01...0,5% Al, As, Cd, Co, Fe, In, Mg, Mn, Ni, Si, Sn и Te, 0,01...1,0% Ag, C, Hf, Zn и Zr. Примеси ограничены следующим содержанием: 0,0015% Bi, 0,002% Se и 0,01% Pb. Расплав подготавливается в атмосфере инертного газа в высокочастотной печи и подвергается разливке при контролируемом содержании кислорода на уровне не более 50 ppm. Слиток подвергают горячей и холодной прокатке с промежуточными отжигами. Фольгу отжигают для снятия внутренних напряжений и достигают размера зерна не более 0,020 мм.

<sup>31</sup> Пат. № JP1100231 Япония, IPC C22C9/06. Copper alloy for high tensile electric and electronic equipment / ASAI MASATO; TERASHITA MICHIAKI; OYAMA YOSHIMASA; заявитель FURUKAWA ELECTRIC CO LTD; опубл. 18.04.1989.

<sup>32</sup> Пат. № JP1056842 Япония, IPC C22C9/00; H01L21/60; H05K1/09. Copper alloy foil for flexible circuit board / TSUJI MASAHIRO; KAWAUCHI SUSUMU; NAKAYAMA HIROSHI; заявитель NIPPON MINING CO; опубл. 03.03.1989.

Фирма FURUKAWA ELECTRIC CO LTD получила патент Японии № JP1028337<sup>33</sup> на высокопрочный и электропроводный сплав. Сплав содержит 0,01...5,0% одного из компонентов, но не более 4...10% Ni, 0,6...5,0% Si, 0,05...5,0% Zn, 0,01...5,0% Mn, 0,005...0,8% Mg или Ca, 0,05...1,0% Cd, 0,001...0,5% Ag, 0,005...0,5% одного или более компонентов 0,01...0,4% Cr, 0,005...0,4% V или Ti, 0,005...0,2% Y, или Zr, 0,01...0,4% Co, или Fe-P ( $\text{Fe}_x\text{P}_y$ ), Cr-P ( $\text{Cr}_x\text{P}_y$ ), Co-P ( $\text{Co}_x\text{P}_y$ ), 0,001...2,0% одного или более компонентов из списка 0,05...2,0% Al, 0,001...0,1% Pb, 0,001...0,05% In, Ga, Ge, Sb, Te, 0,0005...0,02% As и Bi, 0,005...0,2% Be, 0,001...0,5% B, 0,001...0,2% PЗМ.

Фирма FURUKAWA ELECTRIC CO LTD получила патент США № US4592891<sup>34</sup> на коррозионно-стойкий медный сплав. Сплав содержит 0,005...0,1% Pb, 0,01...1,0% Co с добавками 0,01...1,0 % одного или более элементов из списка Al, Sn, Mg, Ni, Te, In, Cd, As, Mn, Cr, Ti, Si, Zn, Be, Fe и P. Сплав пригоден для изготовления деталей теплообменников, радиаторов, в особенности автомобильных.

Фирма TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO получила патент Японии № JP59193233<sup>35</sup> на медный сплав, обладающий высокой теплопроводностью, высокими значениями временного сопротивления и предела текучести. Сплав содержит один элемент или более из группы Ni, Sn, Fe, Co, Zn, Ti, Be, В, Mg, Р, Ag, Si, Mn, Cd, Al, PЗМ, Ca и Ge, а также второй элемент, выбранный из группы Nb, V, Hf, Mo, W, Y, La, Ta, Ga. Основа сплава – медь с добавками 0,01...2,0% Cr и 0,005...1,0% Zr в форме дисперсно-твердеющего сплава. Сплав обладает мелкозернистой структурой при размерах зерен не более 50 мкм с размерами упрочняющих частиц 0,5...50 мкм.

Фирма MATSUMURA FUTOSHI получила патент Японии № JP55070494<sup>36</sup> на медный пруток для сварки меди, обладающий высокой электропроводностью и теплопроводностью. Материал на основе меди содержит 0,05...0,7%, Si и по крайней мере один из элементов Ag, Sn, In, Cd, Fe, Ni, Co в количестве 0,05...2,0%. Сплав создает идеальный деоксидирующий эффект, улучшает условия сварки. Входящие в него

---

<sup>33</sup> Пат. № JP1028337 Япония, IPC C22C9/06. High-strength and high-conductivity copper alloy / ASAI MASATO, OYAMA YOSHIMASA; TANIGAWA TORU; TERASHITA MICHIAKI; заявитель FURUKAWA ELECTRIC CO LTD; опубл. 30.01.1989.

<sup>34</sup> Пат. № US4592891 США, IPC C22C9/00; C22C9/06. High-strength and high-conductivity copper alloy; заявитель NIPPON MINING CO; опубл. 03.06.1986.

<sup>35</sup> Пат. № JP59193233 Япония, IPC C22C9/00. Copper alloy / SUGAI HIROZOU; YAMANE SHIGEMI; MACHITORI HARUKA; TEJIMA KOUICHI; FUJIWARA TETSUO; заявитель TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO; опубл. 01.11.1984.

<sup>36</sup> Пат. № JP55070494 Япония, IPC B23K35/28. Wire rod for copper welding excelling in electric conductivity\* thermal conductivity and welding performance / MATSUMURA FUTOSHI; заявитель MATSUMURA FUTOSHI; опубл. 27.05.1980.

элементы Ag, Sn, In, Cd не образуют отражающей пленки, что позволяет растекаться расплаву металла, улучшает смачиваемость основного металла.

Английская фирма ASSOCIATED ELECTRICAL INDUSTRIES получила патент Великобритании № GB1152481<sup>37</sup> на дисперсионно-твердеющий медный сплав, содержащий 98...99,8% Cu, 0,1...1% Al и 0,1...1% одного из элементов группы Ag, Cd, Zn. Сплав получают методами порошковой металлургии с оксидированием дисперсных частиц. Отмечается, что три металла: серебро, кадмий и цинк – имеют относительно низкую (отрицательную) энергию образования оксидов по сравнению с алюминием, который оксидируется в первую очередь. Каждый из трех металлов формирует твердый раствор с медью, результатом чего является процесс упрочнения и одновременно дисперсионного твердения от третьего элемента.

В патенте Великобритании № GB814577<sup>38</sup> описан процесс производства сплава на основе меди и деталей электротехнического назначения. Сплав содержит Zr – 0,01...1%, P – 0,005...0,5%, Fe – 0,5%, Si – 0...0,5%, Cd – 0...2%.

Сплав приготавливают добавлением ингредиентов в расплав меди, который находится в графитовом тигле, с формированием слоя шлака на основе силиката натрия. Плавка осуществляется в среде инертного газа или в вакуумной печи. Слиток отжигают при 900 °С в течение одного часа, охлаждают водой или на воздухе, подвергают холодной обработке.

Японская фирма Dowa Mining Co Ltd получила патент США №6949150<sup>39</sup> на медный сплав для изготовления контактов. Предложенный материал представляет собой сплав на основе системы Cu–Zn–Sn, который содержит 23...28% Zn, 0,3...1,8% Sn при удовлетворении соотношения  $6,0 < 0,25X + Y < 8,5$  (где X – содержание Zn и Y – содержание Sn). Сплав отливают в виде слитка и охлаждают от линии ликвидус до 600°С при скорости 50°С/мин. Слиток подвергают горячей прокатке при температуре не выше 900°С, а затем – холодной прокатке в циклическом режиме с отжигами при 300...650°С с контролем размера зерна. Прокатанная полоса характеризуется пределом текучести по крайней мере 600 МПа,

---

<sup>37</sup> Пат. № GB1152481 Великобритания, IPC C22C9/04. Copper Alloy Material / ROBERTS DAVID HENRY; заявитель ASSOCIATED ELECTRICAL INDUSTRIES; опубл. 21.05.1969.

<sup>38</sup> Пат. № GB814577 Великобритания, IPC C22C9/00; H01B1/02; C22C9/00; H01B1/02. Process for the production of copper-base alloys and electrical elements consisting thereof / MATEI PRUNA; GEORGES RENE JEAN LAFEUILLE; PIERRE LAFEUILLE; опубл. 10.06.1959.

<sup>39</sup> Пат. № 6949150 США, IPC C22C 009/00. Connector copper alloys and a process for producing the same / Sugawara; Akira; Hatakeyama; Kazuki; Ling; Le; заявитель Appl. Dowa Mining Co Ltd; опубл. 27.09.2005.

временным сопротивлением 650 МПа, электропроводностью 20% IACS, модулем упругости не более чем 120 ГПа.

Содержание элементов в сплаве ограничено следующими пределами: 0,01...0,6 % каждого из элементов списка Ni, Co, Ti, Mg, Zr, Ca, Cd, Al, Pb, Bi, Be, Te, Y, La, Cr, Ce, Au, Ag.

Испанская фирма La Farga Lacambra, S.A. получила в 2004 г. патент США №6797082<sup>40</sup> на способ производства микролегированных медных сплавов.

Способ касается проблем непрерывного литья и прокатки меди с содержанием свинца выше 200 ppm. Это минимизирует количество пор и дефектов, увеличивающих появление брака на стадии разливки. Вместе с тем это не приводит к снижению электропроводности. Добавка свинца позволяет осуществить разливку и прокатку заготовок, содержащих S, Se, As, Sb, Bi, Sn, Zn, Ni, Fe, Ag и Te, при концентрации этих элементов на уровне десятков ppm. Сплавы, полученные этим методом, имеют термостойкость и прочность выше, чем чистая медь. Способ предполагает, в частности, термическую обработку сплава при 550...650°C в течение 5...600 с при содержании не более 80 ppm таких элементов, как Sn, Zn, Ni, Ag, Cd, Sb, S и Fe.

При литье меди происходит образование пузырей, что является следствием взаимодействия с водородом. Водород образуется в восстановительной реакции при сжигании метана в восстановительной печи. Если содержание свинца увеличивается, то увеличивается количество растворенного водорода, достигая максимума растворимости в меди при содержании свинца 20...200 ppm. Когда отливается такой микролегированный сплав, лишний растворенный водород выделяется с образованием пузырей и в слитке возникают дефекты. Выполненные эксперименты показали неожиданные результаты, поскольку при содержании свинца в меди более 200 ppm количество пузырей значительно уменьшилось, что позволяло производить разливку и прокатку без дефектов. Объяснение этого явления заключается в том, что атомный объем свинца больше атомного объема меди. Расположение свинца в кристаллической решетке меди создает вакансии, которые заполняются водородом.

Предварительная термообработка меди при 550...650°C в течение одного или более часа перед интенсивной холодной обработкой

---

<sup>40</sup> Пат. № 6797082 США, IPC C22F 001/08. Manufacture of copper microalloys / Guixa Arderiu; Jose Oriol (Barcelona, ES); Garcia Zamora; Miquel (Moia, ES); Espiell Alvarez; Ferran (Barcelona, ES); Fernandez Lopez; Miquel Angel (Barcelona, ES); Esparducer Broco; Araceli (Sant Pere de Ribes, ES); Segarra Rubik; Merce (Barcelona, ES); Chimenos Ribera; Josep Ma (Barcelona, ES); заявитель La Farga Lacambra, S.A.; опубл. 28.09.2004.



(относительное обжатие 80% и более) при содержании свинца выше 15...20 ppm значительно снижает температуру отжига, температуру рекристаллизации (табл. 70), увеличивает электропроводность меди. Некоторые составы меди огневого рафинирования (tough-pitch copper), обработанные с применением этого приема, позволяют достигнуть аналогичного результата.

Предварительная термообработка при 550...650°C в течение 5...600 с меди с содержанием добавок на уровне 80 ppm таких элементов, как Sn, Zn, Ni, Ag, Cd, Sb, S и Fe при добавке свинца выше 300 ppm уменьшает температуру отжига и рекристаллизации до значений ниже 200°C.

Малое содержание микролегирующих элементов, которые имеют более высокое сродство к кислороду, чем медь, способствует образованию воды, улучшая кинетику предварительной термообработки.

Таблица 70

Химический состав, ppm, и термостойкость,  $T$ , °C,  
микролегированной меди по патенту США №6797082

№ п/п	Pb	Sn	Ni	Ag	Cd	Bi	Sb	Fe	Zn	S	O <sub>2</sub>	$T$
1	479	65	25	28	0,3	0,9	11	11	39	3	168	192
2	460	23	14	18	0,2	0,6	20	21	15	6	163	192
3	322	11	9	9	0,8	0,8	5	5	6	5	178	198
4	520	50	32	19	0,9	0,8	15	14	23	12	218	200
5	345	46	34	23	1,1	1,0	21	28	24	9	195	210
6	247	50	30	43	0,9	1,2	22	34	14	6	171	222
7	236	121	106	59	0,8	0,7	17	27	57	6	154	230
8	341	81	61	52	0,8	0,6	18	29	80	7	148	242
9	388	74	69	70	0,6	0,7	22	26	81	10	150	242

Японская фирма Dowa Mining Co., Ltd получила в 2003 г. патент США №6627011<sup>41</sup> на способ производства медных сплавов для изготовления контактов.

Предложен сплав системы Cu-Zn-Sn, содержащий 23...28% Zn и 0,3...1,8% Sn с поддерживаемым отношением  $6,0 < 0,25X + Y < 8,5$  (где X – содержание Zn, Y – содержание Sn). Сплав разливают в слиток и охлаждают от точки ликвидус до 600°C при скорости 50°C/мин. Слиток прокатывают при температуре не выше 900°C, а затем обрабатывают в цикле холодной прокатки и отжигов при температуре 300...650°C с контролем размера зерна. Получают полосу с пределом текучести не менее

<sup>41</sup> Пат. № 6627011 США, IPC C22F 001/08. Process for producing connector copper alloys / Sugawara; Akira (Iwata-gun, JP); Hatakeyama; Kazuki (Iwata-gun, JP); Ling; Le (Iwata-gun, JP); заявитель Dowa Mining Co., Ltd; опубл. 30.09.2003.

600 МПа, временным сопротивлением 650 МПа, электропроводностью не менее 20% IACS, модулем Юнга не более 120 ГПа.

В состав сплава входят также элементы: 0,01...3% Fe, 0,01...5% Ni, 0,01...3% Co, 0,01...3% Ti, 0,01...2% Mg, 0,01...2% Zr, 0,01...1% Ca, 0,01...3% Si, 0,01...5% Mn, 0,01...3% Cd, 0,01...5% Al, 0,01...3% Pb, 0,01...3% Bi, 0,01...3% Be, 0,01...1% Te, 0,01...3% Y, 0,01...3% La, 0,01...3% Cr, 0,01...3% Ce, 0,01...5% Au, 0,01...5% Ag, 0,005...0,5% P, при сумме содержания объявленных элементов в пределах 0,01...5%, при содержании S не более 30 ppm.

Японские фирмы The Furukawa Electric Co и Nippondenso Co., Ltd получили патент США № 5063117<sup>42</sup> на материал для изготовления теплообменников и метод получения этого материала (рис. 110). На поверхности полосы из меди или медного сплава формируют диффузионный слой иного состава, чем основа.

Концентрация цинка в поверхностном диффузионном слое составляет 10...42 %. Полоса может быть изготовлена из медного сплава, содержащего по крайней мере один из элементов списка Mg, Zn, Sn, Cd, Ag, Ni, P, Zr, Cr, Pb и Al в количестве 0,01...0,13%, при условии поддержания электропроводности на уровне не ниже 90% IACS.

Японская фирма The Furukawa Electric Co., Ltd получила патент США №4822560<sup>43</sup> на медный сплав и способ его производства.

Сплав содержит 0,01...1,0% Cr, 0,01...8% Sn, 0,001...5% по крайней мере одного из металлов 0,001...5% Zn, 0,001...0,5% Mn и 0,001...0,2% Mg. Содержание кислорода регламентируется на уровне не более 0,005 %. Способ производства включает литье, горячую прокатку или иную горячую обработку при температуре 800...950°C. Сплав охлаждают, подвергают холодной обработке и термической обработке, по крайней мере, 1 мин при 400...650°C. Сплав может быть использован в электротехнике или электронике. Некоторые количества кадмия допустимы. Отмечается, что его присутствие повышает прочность, термостойкость, способность к пайке.

Французская фирма Comptoir Lyon-Alemand Louyot получила патент США №4427627<sup>44</sup> на медный сплав, обладающий высокой электропроводностью и улучшенными механическими характеристиками.

---

<sup>42</sup> Пат. № 5063117 США, IPC B32B 015/01. Copper fin material for heat-exchanger and method of producing the same / Suda; Hideo (Imaichi, JP); Sato; Norimasa (Utsunomiya, JP); Takada; Katsuhiko (Anjo, JP); Susa; Sumio (Anjo, JP); Aiyoshizawa; Yasushi (Nikko, JP); Omata; Kenichi (Imaichi, JP); заявитель The Furukawa Electric Co и Nippondenso Co; опубл. 05.11.1991.

<sup>43</sup> Пат. № 4822560 США, IPC C22C 009/02. Copper alloy and method of manufacturing the same / Oyama; Yoshimasa (Nikko, JP); Asai; Masato (Nikko, JP); Tanigawa; Toru (Nikko, JP); Shinozaki; Shigeo (Nikko, JP); Shiga; Shoji (Utsunomiya, JP); заявитель The Furukawa Electric Co., Ltd; опубл. 08.10.1986.

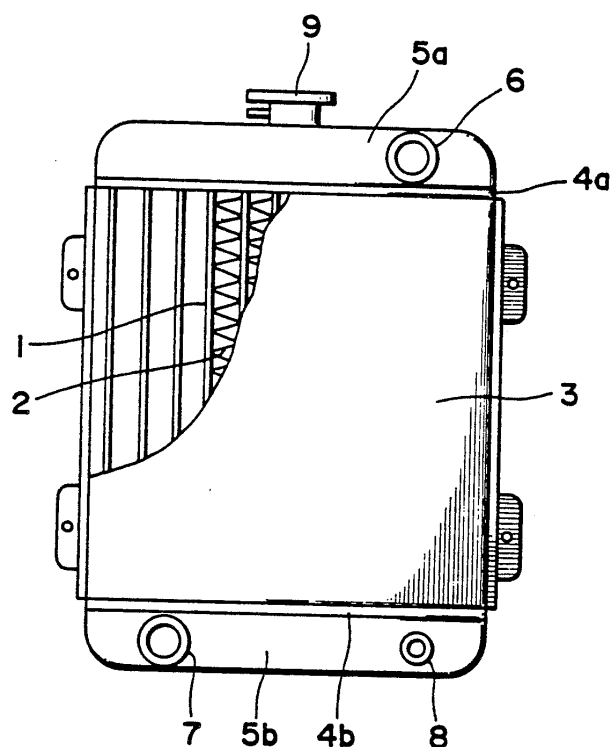


Рис.110. Применение перегородок из медного сплава по патенту США 5063117 фирм THE FURUKAWA ELECTRIC CO и NIPPONDENSO CO в радиаторе:  
1 – труба; 2 – перегородка (плавники); 3 – корпус, 4а, 4б – плиты,  
5а, 5б – резервуар; 6–9 – отверстия для подвода жидкости

Сплав содержит 0,10...0,50% кобальта, 0,04...0,25% фосфора и по крайней мере один из элементов списка Mg, Cd, Ag, Zn и Sn при содержании 0,01...0,35% Mg, 0,01...0,7% Cd, 0,01...0,35% Ag, 0,01...0,7% Zn и 0,01...0,25% Sn при суммарном их содержании не более 1%, причем содержание кобальта и фосфора находится в соотношении 2,5...5. Сплав обладает электропроводностью на уровне 75% IACS.

<sup>44</sup> Пат. № 4427627 США, IPC C22C 009/06. Copper alloy having high electrical conductivity and high mechanical characteristics / Guerlet; Jean-Paul (Paris, FR); Niney; Claude; заявитель Comptoir Lyon-Alemand Louyot; опубл. 24.01.1984.

## 4. 2. Способы получения и обработки медно-кадмиевых сплавов

Венгерская фирма Csepel Muvek Femmuve получила патент США №4521455<sup>45</sup> на процесс и оборудование для производства проволоки из сплава меди методом непрерывного литья (рис. 111). Описание содержит ссылки на более ранние патенты США №№3510345, 3836360, 3916979, 3995679.

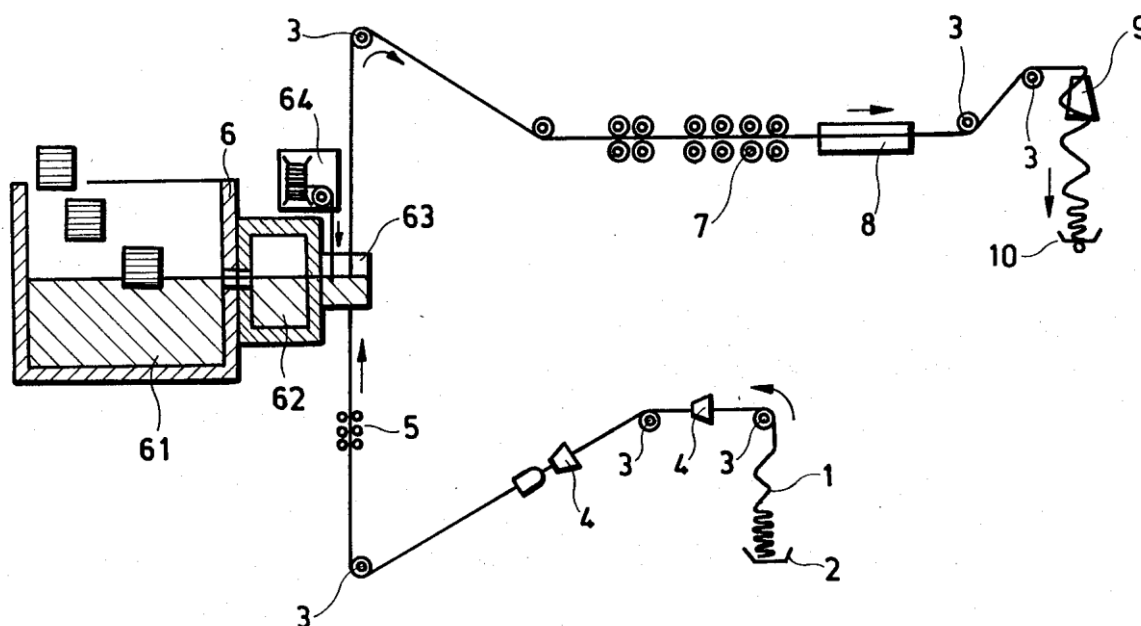


Рис.111. Схема производства проволоочной заготовки из расплава фирмы Csepel Muvek Femmuve по патенту США №4521455( пояснения в тексте)

Проволоку из медного сплава формируют непрерывным литьем прутковой заготовки, причем сердечник пропускают через расплав металла. Медь высокой чистоты непрерывно загружают в тигель, в него добавляют легирующие компоненты, количество которых соотносят со скоростью вытягивания сердечника. Сплав получают кристаллизацией расплава на поверхности сердечника во время его прохождения через тигель. Полученную заготовку обрабатывают известными способами: охлаждением, прокаткой и сверткой.

<sup>45</sup> Пат. №4521455 США, IPC B05D 003/12; B05C 003/02. Process and equipment for the production of alloyed copper wire rod by continuous casting / Domokos; Sipos (Budapest, HU); заявитель Csepel Muvek Femmuve; опубл. 04.06.1985.

Отмечается, что на установке можно производить литую заготовку из сплава медь-кадмий при содержании кадмия 0,5...1,5%. Продукцию можно использовать для линий электропередач, контактов, электродов, обмоток электрических машин.

При производстве кадмиевой бронзы предполагаемая скорость работы установки составляет 0,1...1,5 м/с. Кадмий вводится в расплав в виде порошка, помещенного в медную капиллярную трубку.

Предложенное оборудование включает роликовый конвейер 2 (рис. 108), подающий проволоку для сердечника 1 через выпрямляющие ролики 3. Устройство 4 протягиванием через волоку калибрует проволоку и подает в направляющее устройство 5. Система 6 представляет собой электрическую печь, работающую совместно с прокатным станом 7.

Зона охлаждения 8 снижает температуру заготовки за счет подачи воды, и полученная заготовка поступает в виткообразователь 9, откуда бухта удаляется поворотным столом 10. Установка 6 состоит из индукционной плавильной печи 61, индукционной печи для расплава 62 и тигля 63, присоединенного лотком к печи 62. Для подачи легирующей проволоки предусмотрен загрузчик 64. Скорость его работы – в интервале 0,01...1,5 м/с.

Московский государственный вечерний металлургический институт получил патент РФ №2131942<sup>46</sup> на состав сплава на основе меди.

Изобретение относится к металлургии сплавов на основе меди. Сплав на основе меди содержит, мас. %: 0,55...2,5 бериллия, 1,6...2,0 кадмия, медь - остальное. Применение сплава обеспечивает увеличение срока службы изделий, работающих в окислительных средах при повышенных (до 1073 К) температурах и изделий, к которым предъявляются высокие требования по электро- и теплопроводности, например фурм доменных печей и конверторов, кристаллизаторов, щеткодержателей и др.

В предложенном сплаве легирующие элементы обеспечивают прочностные свойства сплава. Бериллий в указанном выше соотношении с кадмием является основным элементом, обеспечивающим повышение стойкости сплава при окислении меди при температурах до 1073К. При содержании бериллия менее 0,55% значительно повышается окисляемость сплава. Оптимальное содержание бериллия (0,55...2,5%) в сочетании с кадмием не снижает электро- и теплопроводность сплава за счет образования интерметаллических соединений. Бериллий в количестве более 2,5% значительно понижает электро- и теплопроводность сплава. Оптимальное содержание кадмия в сплаве 1,6...2,0%. При содержании

---

<sup>46</sup> Пат. №2131942 РФ, IPC C22C9/00. Сплав на основе меди / Гофеншефер Л.И., Артамонов С.Л.; заявитель Московский государственный вечерний металлургический ин-т; опубл. 20.06.1999.

кадмия менее 1,6% снижается электро- и теплопроводность сплава. Более высокое содержание кадмия (более 2,0%) повышает окисляемость сплава.

Сплавы готовили в индукционной плавильной печи в графитошамотном тигле. Технология плавки практически не отличалась от общепринятой. После расплавления меди и ее раскисления вводили бериллий, а затем кадмий. Элементы вводили в виде лигатур: медь – 4% бериллия и медь – 30% кадмия. Сплавы разливали при температуре 1150...1170°C в изложницы, слитки гомогенизировали и из них вытачивали образцы для определения механических свойств, электропроводности и окисляемости. Об окисляемости сплавов судили по привесу ( $m$ ) образцов при нагреве при 1073 К в течение 20 ч в окислительной атмосфере. Механические свойства определяли при растяжении гагаринских образцов диаметром 5 мм на машине ИМ – 4Р. Электропроводность определяли электроиндуктивным методом на приборе ИЭ1, теплопроводность оценивалась исходя из значений электропроводности по уравнению Видеманна – Франца .

Выявлено, что окисляемость предложенного сплава при температуре 1073К в несколько раз ниже известного значения, электро- и теплопроводность примерно одинакова с известным.

Научно-исследовательский физико-технический институт при Красноярском государственном университете получил патент РФ №2131941<sup>47</sup> на композиционный электроконтактный материал на основе меди.

Изобретение относится к области цветной металлургии, в частности к электротехническим материалам для разрывных контактов коммутационной аппаратуры, получаемых методами порошковой металлургии. Предложен композиционный материал на основе меди для разрывных электроконтактов, состоящий из металлических меди, кадмия, а также оксида кадмия при следующем соотношении компонентов, мас. %: оксид кадмия – 1,0...8,0, кадмий – 0,5...1,2, медь – остальное. Добавляемый дополнительно к известному составу кадмий формирует матрицу композита из кадмиевой бронзы, что ведет к существенному повышению коммутационной стойкости материала, а также его твердости.

Отмечено, что у кадмиевой бронзы Cu – 1% Cd как материала разрывных электрических контактов переходное сопротивление и стойкость к приплавлению недостаточны. Поэтому в свое время был разработан металлокерамический материал на основе меди с добавкой оксида кадмия Cu – 5% Cd, имеющий неплохие электроконтактные свойства, и в том числе весьма низкий электроперенос при коммутации постоянного тока. Описан и изучен аналогичный материал Cu – 10% CdO, который показал

---

<sup>47</sup>Пат. №2131941 РФ, IPC C22C9/00. Композиционный электроконтактный материал на основе меди / . Иванов В.В; заявитель Научно-исследовательский физико-технический ин-т при Красноярском государственном университете; опубл. 20.06.1999.

хорошую работоспособность в инертной атмосфере, но на воздухе быстро разрушался.

Известен также электроконтактный металлокерамический материал Cu – (2,5...20%) CdO. Материал получали стандартными методами порошковой металлургии: смешение порошков меди и оксида кадмия, прессование, спекание в защитной атмосфере, допрессовка. Он имеет высокие стойкость к свариванию и стабильность переходного сопротивления во влажной атмосфере. Однако электроэрозионная стойкость его и физико-механические свойства не столь высоки. Кроме того, при изготовлении материала системы Cu-CdO трудно сохранить заданный фазовый и химический составы, так как в процессе спекания наряду с возможным улетучиванием некоторого количества CdO испаряется и кадмий, частично восстанавливаемый медью из оксида CdO и обладающий более высоким парциальным давлением. Все это снижает качество электроконтактов и возможности их использования.

Введение более 8% CdO ведет к резкому возрастанию переходного сопротивления между работавшими контактами, обработанными дугой, а вместе с тем и их коммутационного износа. Высокое же содержание металлического кадмия делает материал хрупким. Добавляемый в заявляемом количестве кадмий, слабо снижая тепло- и электропроводность, существенно повышает коммутационную стойкость материала, а также его твердость. Известно, что кадмиевая бронза имеет значительно более высокие по сравнению с медью физико-механические свойства, сопротивление истиранию, стойкость к воздействию электрической дуги. Поэтому добавка металлического кадмия в материал преследует цель создания матрицы контакта из кадмиевой бронзы для упрочнения материала и повышения его электроэрозионной стойкости, т.е. для улучшения электроконтактных свойств. Кроме того, присутствие кадмия понижает термодинамическую активность меди в металлическом растворе, что, в свою очередь, снижает неконтролируемое восстановление кадмия медью из его оксида и способствует улучшению качества контактов за счет сохранения заданного фазового состава материала.

Для осуществления способа получения электроконтактов использованы порошки электролитических меди и кадмия фракций – 45 мкм и оксид кадмия квалификации "ХЧ". Медь, кадмий и оксид кадмия, взятые в необходимой пропорции, перемешивали в смесителе в течение часа. Далее следовало прессование заготовок в стальных пресс-формах при давлении 2,5...5,0 кбар. Спекание заготовок осуществляли в защитной атмосфере в диапазоне температур 750...960°C. Более низкие температуры не обеспечивают достаточную интенсивность процесса, а высокие - ведут к испарению кадмия и его оксида в значительных количествах с нарушением заданного химического и фазового составов материала. Спеченные образцы допрессовывали в тех же стальных пресс-формах при давлениях

10...14 кбар. Отжиг допрессованных заготовок производили при температурах 400...600 °С, продолжительностью 0,5...1,0 ч.

После завершения всех технологических операций плотность материала контактов достигает 8,6...8,8 г/см<sup>3</sup>, твердость НВ = 60...65, удельное сопротивление 2,3...2,8 мкОм·см.

Как показывают результаты измерений, контактные элементы, изготовленные по предлагаемому способу, обладают более низкими значениями электроэрозионного износа, переходного сопротивления и несколько большей твердостью, т. е. добавление кадмия в металлической форме приводит к улучшению электрических и механических свойств материала.

Применение разрывных электроконтактов, изготовленных из предлагаемого материала, позволяет повысить надежность и долговечность коммутационных узлов электроаппаратов.

В патенте РФ №2083713<sup>48</sup> предложен спеченный материал на основе меди для электрических контактов и способ его изготовления.

Изобретение относится к области порошковой металлургии. Целью изобретения является повышение технологических свойств шихты, а также повышение коммутационной износостойкости спеченного материала, изготовленного из нее. Указанная цель достигается тем, что спеченный материал на основе меди содержит по крайней мере один компонент, выбранный из группы: кадмий, никель, олово, цинк, графит, дополнительно содержит ванадий при следующем соотношении компонентов, мас. %: 5,0...15,0 ванадия, 0,3...3,0 по крайней мере одного компонента, выбранного из группы: кадмий, никель, олово, цинк или графит, медь – остальное. Предложенный материал имеет коммутационный износ (9,4...19,7)10<sup>-6</sup> г/цикл. Указанная цель достигается также тем, что при изготовлении спеченного материала на основе меди, содержащего никель, в качестве связующего используют безводный уксуснокислый никель, а перед гранулированием шихту увлажняют. При этом шихта имеет текучесть 5,0...6,8 г/с.

В сплаве ванадий формирует гетерогенную структуру композиции, повышает ее твердость и электроэрозионную стойкость. Кадмий и цинк испаряются под воздействием электрической дуги и обеспечивают аблирующий эффект, снижающий перегревы поверхности контактов и их эрозионный износ. Олово снижает контактное сопротивление. Никель и графит ускоряют движение опорного пятна дуги по поверхности контактов, ускоряют перескок пятна по частицам включений и снижают перегревы контактов. Кроме того, частицы графита под воздействием высоких температур образуют оксид углерода (СО), который, обладая

---

<sup>48</sup> Пат. №2083713 РФ, IPC C22C9/00. Спеченный материал на основе меди для электрических контактов и способ его изготовления / Волков Н.А., Барковский А.И., Волкова Т.В.; заявители Н.А. Волков, А.И. Барковский; опубл. 1997.07.10.



восстановительными способностями, предохраняет поверхность контактов от окисления и стабилизирует переходное сопротивление.

Уральским политехническим институтом; Каменск-Уральским заводом по обработке цветных металлов и Ревдинским заводом по обработке цветных металлов предложен способ обработки металла легирующим компонентом при непрерывном литье заготовок по а.с. СССР №1194894<sup>49</sup>.

Изобретение относится к непрерывной разливке медных сплавов, в частности сплавов меди с кадмием. Цель изобретения – снижение угара легкоплавких легирующих элементов и улучшение охраны труда и окружающей среды.

Пруток легирующего элемента, например кадмия, подают в кристаллизатор под слой жидкого шлака через направляющую трубку из тугоплавкого материала, например кварца, графита, карбида или нитрида бора, шамота и др. Трубка жестко закреплена на разливочной коробке и имеет S-образный изогнутый участок (рис. 112). Расплав меди 1 подают в кристаллизатор 2. Благодаря внешнему отводу тепла от стенок кристаллизатора расплав кристаллизуется в слиток 3.

Для предохранения поверхности металла от окисления служит слой шлака 4. Легирующий компонент – кадмий вводится в виде прутка 5 через направляющую трубку 6 в расплав меди. В слое шлака температура изменяется снизу вверх от 800 до 400°C (по опытным данным). Направляющую трубку 6 размещают таким образом, чтобы первое по ходу подачи колено 7 было обращено в сторону расплава, а второе колено 8 – в противоположную сторону.

Предварительно в направляющую трубку вводят слой шлака 9. В слое шлака температура в сечении А-А равна 321°C (температура плавления кадмия), в сечении Б-Б – 765°C – температура кипения кадмия. Между этими сечениями располагают S-образную часть трубки. Благодаря такому размещению кадмий находится в жидком состоянии, не переходя в газообразное. В результате не происходит угара кадмия и не загрязняется окружающая атмосфера. Ниже сечения Б-Б кадмий кипит и легирует жидкую медь через газовую фазу.

В направляющую трубку можно вводить шлакообразующую смесь состава: 95% обезвоженного карналлита и 5% плавикового шпата. Такая смесь обладает плотностью 2,2 г/см<sup>3</sup>, что меньше плотности расплава кадмия, благодаря чему шлак удерживается на поверхности.

---

<sup>49</sup> А.с. №1194894 СССР, IPC C21C7/00. Способ обработки металла легирующим компонентом при непрерывном литье заготовок / Ю.П. Поручиков, Р.К. Мысик, Ю.Н. Логинов [и др.]; заявители Уральский политехнический институт; Каменск-Уральский завод по обработке цветных металлов; Ревдинский завод по обработке цветных металлов; опублик. 30.11.1985.

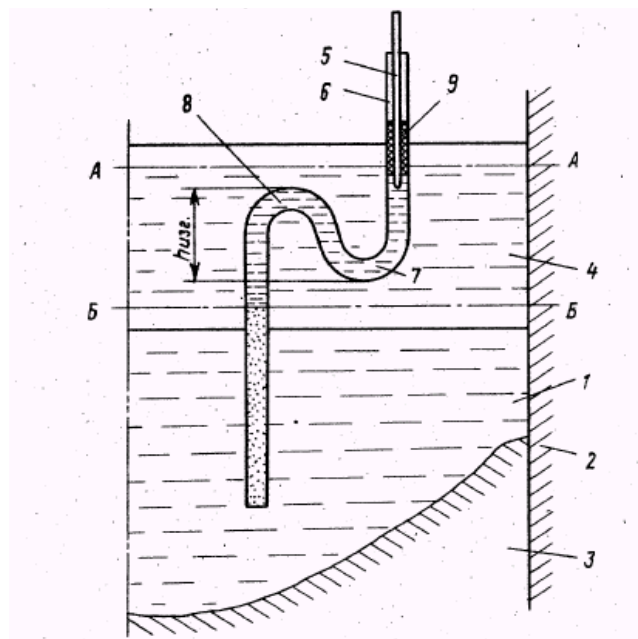


Рис. 112. Схема ввода кадмия в расплав меди по а.с. СССР № 1194894

Уральским политехническим институтом; Каменск-Уральским заводом по обработке цветных металлов предложено устройство для ввода легирующих компонентов в кристаллизатор при непрерывном литье заготовок по а.с. СССР №1301553<sup>50</sup>.

Устройство содержит (рис. 113, 114) кристаллизатор 1, разливочный стакан 2, сообщающийся с разливочной коробкой, заполненной расплавом металла. В полости кристаллизатора 1 помещена разливочная втулка 3, выполненная в виде поплавка из материала с положительной плавучестью по отношению к металлу расплава. К кристаллизатору 1 крепится направляющая подающая трубка 4, телескопически соединенная с подводящей трубкой 5 большего диаметра.

Разливочная втулка 3 выполнена в виде стакана. В один из вертикальных каналов помещена подводящая трубка 5 из теплоизоляционного материала, например шамота. Трубка 5 соединена с выполненными в разливочной втулке 3 радиальными каналами 6, сообщающимися с отверстиями в днище, в которые помещены направляющие втулки 7 с калиброванными отверстиями.

<sup>50</sup> А.с. №1301553 СССР, IPC B22D11/10. Устройство для ввода легирующих компонентов в кристаллизатор при непрерывном литье / Ю.Н. Логинов, Р.К. Мысик, Ю.П. Поручиков [и др.]; заявители Уральский политехнический институт; Каменск-Уральский завод по обработке цветных металлов; опубл. 07.04.1987.

Поверхность расплава в трубке 5 покрыта расплавом шлака. По направляющей подающей трубке 4 подается пруток лигатуры – кадмия. Пруток попадает в подводящую трубку 5, где плавится под воздействием температуры основного металла. Расплав легирующего металла вместе с его парами поступает по радиальным каналам к питающим втулкам 7, откуда попадает в расплав, легируя его. При неизбежных колебаниях уровня расплава в кристаллизаторе 1 происходит следующее: при уменьшении уровня втулка 3 перемещается вниз вместе с подводящей трубкой 5, которая перемещается относительно трубки 4, не нарушая герметичности.

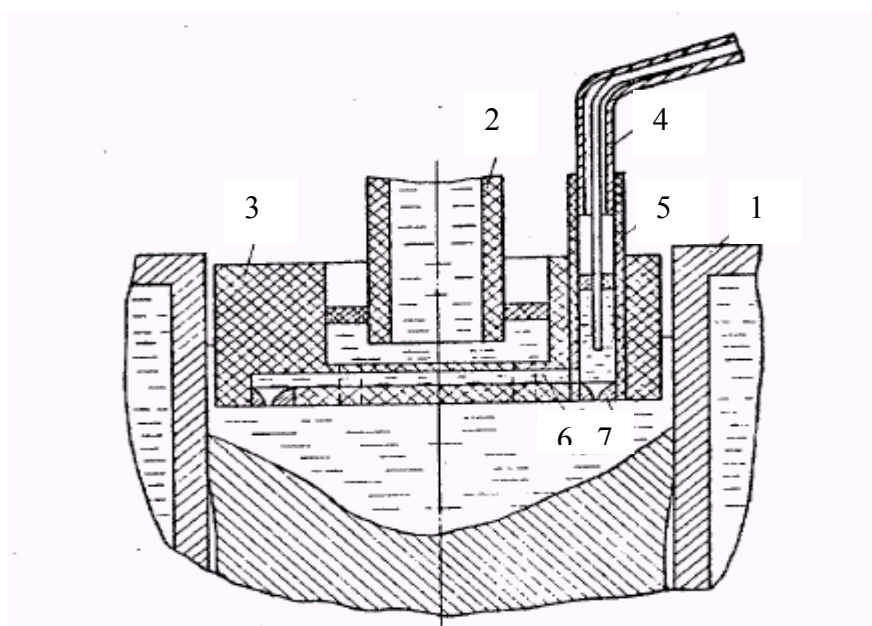


Рис. 113. Устройство для ввода кадмия в кристаллизатор при полунепрерывном литье слитков по а.с. СССР №1301553 конструкции Уральского политехнического института

Глубина погружения питающих втулок при этом не изменяется, и легирующий компонент равномерно распределяется по объему расплава. В отличие от жесткого варианта закрепления подводящей трубки становится невозможной ситуация, когда нижний конец трубки находится вне расплава и загрязняет атмосферу парами кадмия.

При повышении уровня расплава в кристаллизаторе 1 при жестком закреплении подводящей трубки возможна ситуация, когда нижний торец трубки будет приморожен кристаллизующимся металлом в лунке. Однако при повышении уровня расплава поднимается также и поплавок, а с ним и питающие втулки, сохраняя прежнее расстояние от фронта кристаллизации.

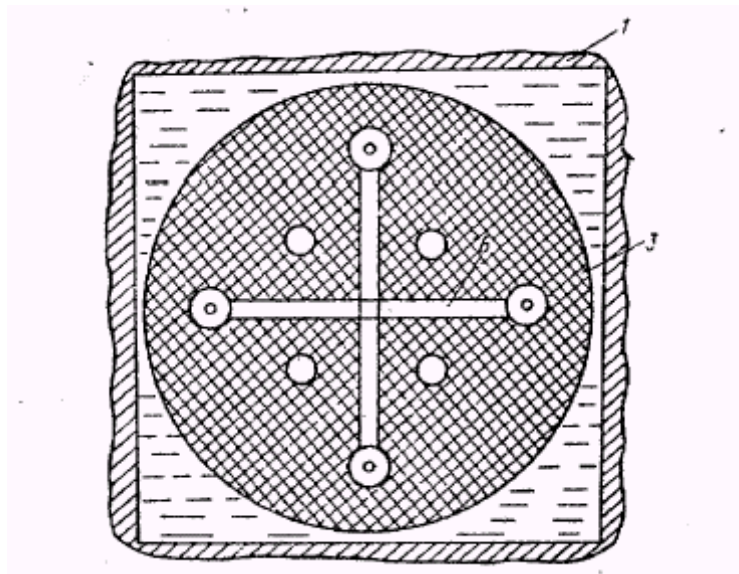


Рис. 114. Устройство для ввода кадмия в кристаллизатор при полунепрерывном литье слитков по а.с.СССР №1301553 конструкции Уральского политехнического института

В патенте США № 6258187<sup>51</sup> описан метод получения контактного провода (рис. 115) из медного сплава с вариантами легирующих добавок: серебра, кадмия, теллура, титана, магния, марганца, хрома, циркония, олова или их комбинаций.

Полученный этим способом материал должен обладать пределом прочности не менее значения, определяемого стандартом ASTM B47-95a для медного троллейного провода (рис. 116).

Предполагаемое содержание кадмия в меди находится на уровне 0,1 мас.%. Способ ориентирован на использование приемов литья тонкомерного прутка и так называемого CONFORM-процесса при отсутствии операций термической обработки. Предполагаемый уровень электропроводности продукта составляет 97,16% IACS. Для удовлетворения требований стандарта металл подвергают холодной деформации способом волочения при суммарной степени деформации 65% и при разовой степени деформации около 15%. Медный сплав подвергается разливке в тонкомерный прутки диаметром от 22 до 32 мм.

<sup>51</sup> Пат. № 6258187 США, IPC C22F 001/08. Copper trolley wire and a method of manufacturing copper trolley wire / Chandler; Thomas J.; Corrado; John; опубл. 10.07.2001.

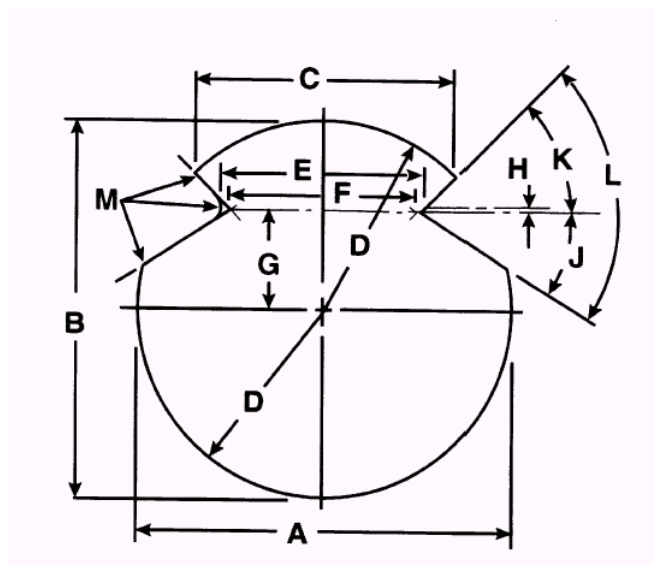


Рис. 115. Схематичное изображение контактного провода из сплава меди с кадмием по патенту США №6258187

В процессе CONFORM или EXTROLLING уменьшают диаметр прутка до 19...28 мм. Достигаемые параметры: точность обработки составляет 1% от величины диаметра, твердость 50 HRF, максимальный размер зерна 0,040 мм, относительное удлинение 40%, минимальная электропроводность 100% IACS, чистая, блестящая, гладкая поверхность. Пруток подвергают холодному волочению через ряд волок круглого поперечного сечения, за исключением последней волоки, имеющей фигурное исполнение. Последнее обстоятельство выглядит странно, поскольку известно, что при волочении достигнуть профиля контактного провода за один проход не удастся.

Сам CONFORM-процесс был запатентован в свое время фирмой UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY, патент Великобритании № GB1370894<sup>52</sup>. Вращающийся валок 1 (рис. 117) снабжен ручьем 3 и башмаком 4, который перекрывает периферийную часть ручья валка. В поперечном направлении ручей перекрыт упором 5, с расположенной в нем матрицей 6 для выдавливания металла. В башмаке может быть расположен контейнер 7, снабженный собственной опорой.

<sup>52</sup> Пат. № GB1370894 Великобритания, IPC B21C23/21. Extrusion / Derek GREEN; заявитель ATOMIC ENERGY AUTHORITY UK; опубли. 16.10.1974.

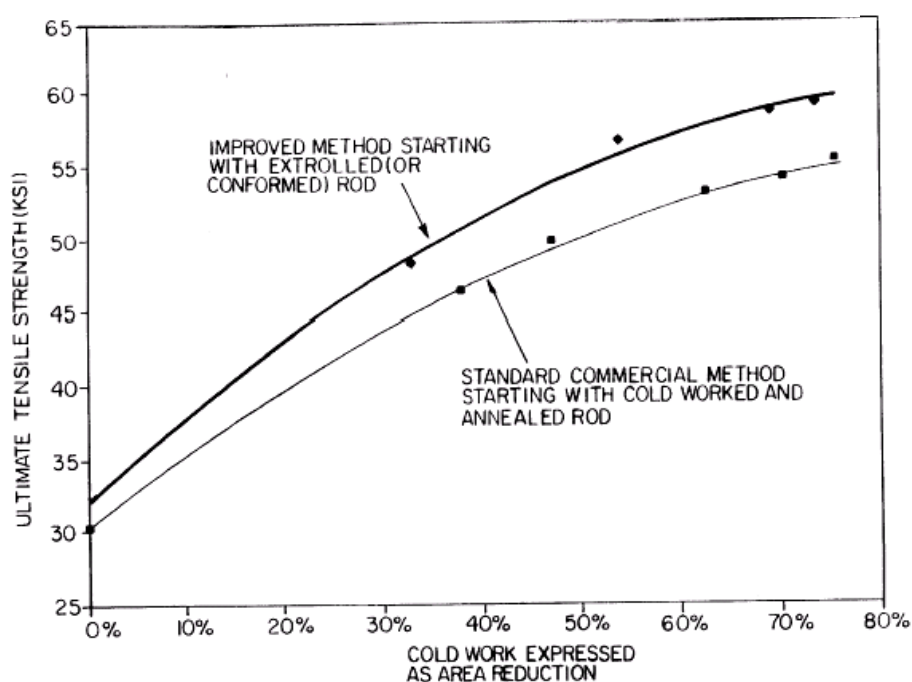


Рис. 116. Зависимости, приведенные в описании к патенту США №6258187, характеризующие разницу в величинах временного сопротивления контактного провода, полученного по обычной технологии (нижний график) и по технологии EXTROLLING или CONFORM (верхний график)

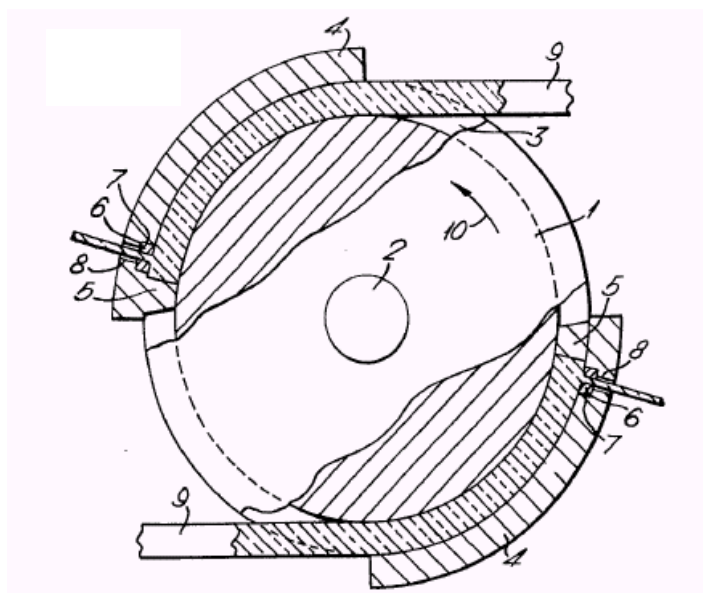


Рис.117. Схема CONFORM-процесса по патенту Великобритании GB1370894

Вокруг валка могут располагаться два и более башмака. Заготовка 9 захватывается ручьем валка и пропрессовывается через матрицу с образованием пресс-изделия 8.

Одним из вариантов обработки медных сплавов, в том числе с кадмием, с помощью порошковых технологий является разновидность процесса, получившая название LINEX-процесс.

В патенте США № 4110892<sup>53</sup> английской фирмой BICC Limited предложено получать прутки из медных сплавов путем измельчения исходного сырья до фрагментов на уровне гранул с удельной поверхностью 25...1000 мм<sup>2</sup>/г и подавать их в деформирующую машину типа CONFORM или LINEX.

Исходный материал, как правило, не подогревается, что исключает его окисление, а также исключаются энергетические затраты, связанные с предварительным нагревом заготовок.

В устройстве LINEX траки 37 (рис. 118) опираются на направляющие линейки 38 и приводятся в движение направляющими

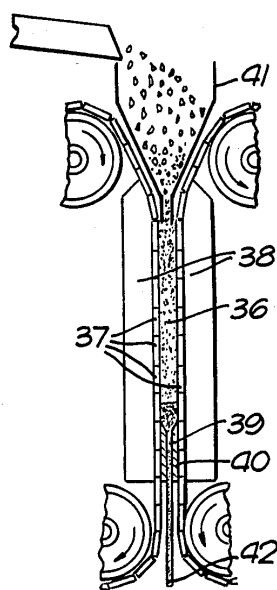


Рис. 118. Процесс LINEX в интерпретации английской фирмы BICC Limited по патенту США № 4110892

колесами. Сыпучий материал 36 поступает из загрузочной воронки 41 в замкнутый контейнер, образованный траками и неподвижными стенками.

<sup>53</sup> Пат. № 4110892 США, IPC B22F 003/24. Fabrication of copper / Bangay; Alan John; Raw; Peter Michael; Llewellyn; Rees Jenkin; Gregory Peter; заявитель Appl. BICC Limited; опубл. 05.09.1978.

Материал нагнетается в матрицу 39, удерживаемую упором 40, и образует после нее пресс-изделие 42.

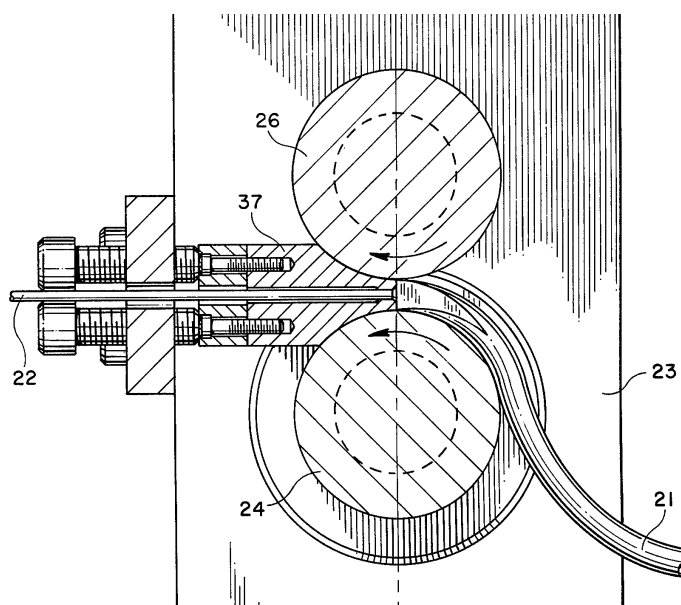


Рис. 119. Схема процесса EXTROLLING по патенту США №3934446

Процесс EXTROLLING описан в патенте США № 3934446<sup>54</sup>. Первоначально он был предназначен для производства исключительно проволоки квадратного или круглого поперечного сечения. В отличие от сортовой прокатки или волочения процесс допускал осуществление больших разовых деформаций.

Свое название он получил благодаря сочетанию признаков прессования (extrusion) и прокатки (rolling). В процессе заготовка 21 (рис. 119) превращается в проволоку 22 за счет обжатия, производимого продавливанием прутка через матрицу 37 валками 24 и 26, располагающимися в станине 23.

Верхний валок 26 вращается вокруг оси 29 и снабжен гребнем 31, а нижний валок 24 вращается вокруг оси 28 и имеет ручей 27, благодаря чему образуется замкнутый закрытый калибр 32 (рис. 120).

<sup>54</sup> Пат. № 3934446 США, IPC B21B 021/00. Methods of and apparatus for production of wire / Avitzur; Betzalel; опубли. 27.01.1976.



Отмечается, что в процессе EXTROLLING допустима меньшая длина захвата, чем в процессе CONFORM, поскольку в первом поверхность

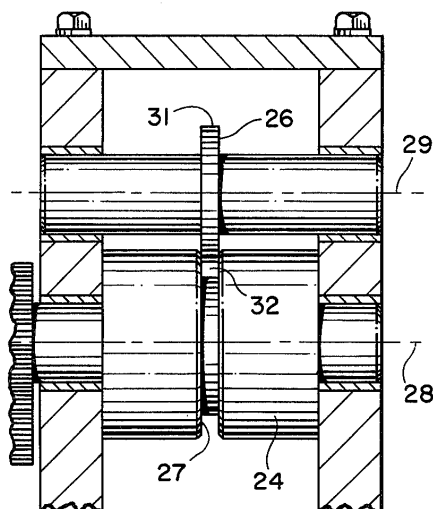


Рис. 120. Форма калибра в процессе EXTROLLING по патенту США №3934446

трения формируется двумя вращающимися валками, а не одним. Предусмотрен также возможный вариант заталкивания заготовки в калибр с помощью приложения специальной сжимающей силы.

Устройства и способы указанного типа получили свое развитие в установках, совмещающих литье и последующую деформацию. Например, патентом РФ №2100136<sup>55</sup> защищена установка для непрерывного литья и прессования металла. Изобретение относится к области совмещенных процессов литья и обработки металлов давлением и может быть использовано для получения сплошных и полых пресс-изделий из цветных металлов и сплавов.

Установка (рис. 121) содержит печь-миксер 1, узел охлаждения 2 и моталку 3. Кроме того, установка включает два вала, образующих рабочий калибр, причем валок 4 выполнен с ручьем, а валок 5 – с выступом.

На выходе из калибра установлена матрица 6, а перед валками расположен кристаллизатор 7 роторного типа, диаметр которого в соотношении с диаметром по дну ручья валка составляет соответственно 0,2...0,4, а соотношение высоты калибра и высоты канавки кристаллизатора выполнено в пределах 0,5...0,9. Матрица может быть

<sup>55</sup> Пат. № 2100136 РФ, IPC 6 B22D11/06, B21C23/00. Установка для непрерывного литья и прессования металла / Сидельников С.Б.; Довженко Н.Н.; Ешкин А.В.; опубл. 27.12.1997.

выполнена с одной или несколькими клиновыми полостями, выходящими на рабочую поверхность и ориентированными параллельно оси канала матрицы с возможностью их охлаждения.

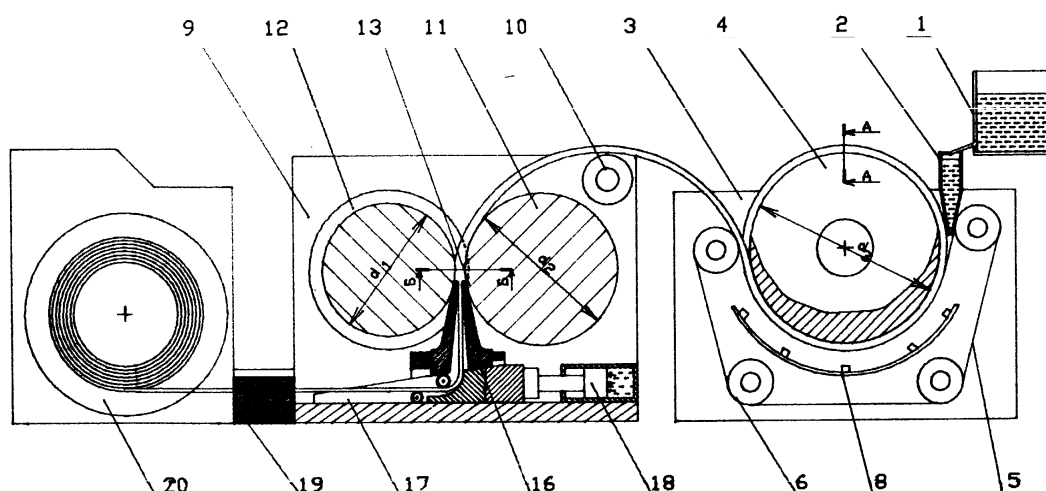


Рис. 121. Схема установки для литья-прессования медных сплавов по патенту РФ №2100136

Основная задача изобретения заключается в создании установки, позволяющей совместить процессы непрерывной разливки металла, обеспечивающие стабильную подачу заготовки в очаг деформации с заданной температурой без использования дополнительного нагрева и непрерывной прокатки-прессования. Это даст возможность увеличить производительность установки, снизить энергозатраты, повысить устойчивость и надежность процесса, исключить потери металла за счет стабилизации температурно-скоростного режима деформации.

Наличие клиновых полостей в матрице, расположенных параллельно оси канала матрицы и выходящих на ее рабочую поверхность с возможностью их охлаждения, позволяет исключить такой недостаток прототипа, как образование "уса", т.е. проникновения металла в зазор, между матрицей и валками, который может образовываться в процессе прокатки вследствие упругой деформации инструмента. Металл заготовки в начальной стадии процесса, заполнив клиновые полости, интенсивно охлаждается и выполняет роль клина, прижимая контактные поверхности матрицы к валкам, и тем самым запирает зазор между ними.

Выполнение в матрице охлаждаемых клиновых полостей специальной конструкции позволяет существенно повысить устойчивость и надежность процесса и исключить потери металла.

Установка для непрерывного литья и прессования металла включает печь-миксер 1 с раздаточной коробкой 2, водоохлаждаемый роторный кристаллизатор 3, состоящий из колеса кристаллизатора 4, образующего с бесконечной лентой 5, проходящей через ролики 6, литейную канавку 7. Для охлаждения ленты 5 на кристаллизаторе 4 смонтированы форсунки 8.

Деформирующий узел 9 установки включает направляющий ролик 10, валок 11 с выступом и валок 12 с ручьем, матрицу 13, выполненную с клиновидными полостями 14 и водоохлаждаемыми каналами 15, опирающуюся на матрицедержатель 16 и имеющую возможность поджатия к валкам с помощью клинового устройства 17 и гидроцилиндра 18. Узел охлаждения пресс-изделий 19 и моталка 20 расположены последовательно после деформирующего узла в соответствии с технологическим назначением установки.

В процессе работы расплавленный металл из печи-миксера 1 подается в раздаточную коробку 2 с регулированием уровня в автоматическом режиме. Затем, попадая в канавку колеса роторного кристаллизатора 4, перекрытую бесконечной стальной лентой 5, проходящей через ролики 6 и охлаждаемой при помощи форсунок 8, закристаллизовавшийся слиток через направляющийся ролик 10 задается в калибр, образованный валком 11 с выступом и валком 12 с ручьем. Далее заготовка подвергается пластической деформации, и готовое пресс-изделие экструзируется через матрицу 13, поджатую через клиновое устройство 17 поршнем гидроцилиндра 18, а затем сматывается в бухту на моталке 20, пройдя перед этим охлаждение в емкости узла охлаждения 19. В начальный период прокатки металл заготовки заполняет клиновидные полости 14, где охлаждается при помощи каналов 15 и прижимает контактную часть матрицы 13 к валкам 11 и 12, выбирая образовавшийся из-за упругих деформаций инструмента зазор между валками 11 и 12 и матрицей 13.

С помощью предлагаемого и базового устройств прессовали прутки из медного сплава М1 диаметром 7,2 мм. Прессование проводили с помощью лабораторной установки на базе прокатного стана ДУО 200 с диаметрами валков по дну ручья  $d_1$  200 мм, по выступу  $d_2$  240 мм и модельного кристаллизатора с диаметром колеса по дну канавки  $d_3$  1000 мм. При этом отношение  $d_1/d_3$  составляло 0,2. В описании к патенту приведены результаты экспериментов для валков с различным сечением калибра.

При проведении опытов использовали устройство – прототип, при этом время паузы циклического процесса находилось в пределах 2...3 мин. Часовая производительность составила 70 кг. При этом часть металла проникала в зазор между валками и матрицей с образованием "уса". Данный отход привел к тому, что выход годного составил 91%. Затем проводили прессование на заявляемой установке, когда литая заготовка подавалась в валки непосредственно из кристаллизатора (пауза отсутствовала), а матрица была выполнена с охлаждаемыми клиновыми полостями.

Производительность при этом составила 100 кг/ч, а выход годного 98 %. Кроме того, отсутствовали энергозатраты на дополнительный подогрев заготовки в электрической печи.

Уральским политехническим институтом и Каменск-Уральским заводом по обработке цветных металлов разработан способ непрерывного получения лигатуры в виде биметаллической проволоки с легкоплавкой сердцевинкой, для изготовления которой применяется кадмий (а.с. СССР №1600919<sup>56</sup>). Целью этого изобретения является улучшение охраны окружающей среды за счет уменьшения угара легкоплавкого металла, например кадмия, при выполнении операций легирования кадмиевой бронзы.

Из плоской ленты, близкой по химическому составу с легируемым металлом, при непрерывном горизонтальном перемещении формируют С-образный профиль, заливают на полученную ленту расплав из более легкоплавкого металла – кадмия. Выдерживают определенное отношение скорости перемещения ленты к площади сечения струи расплава.

Схема получения лигатуры медь-кадмий приведена на рис. 122 и 123. Из ленточной медной заготовки толщиной 19 мм при помощи роликов 1 и 2, снабженных приводом вращения, формируют ленту 3 С-образного

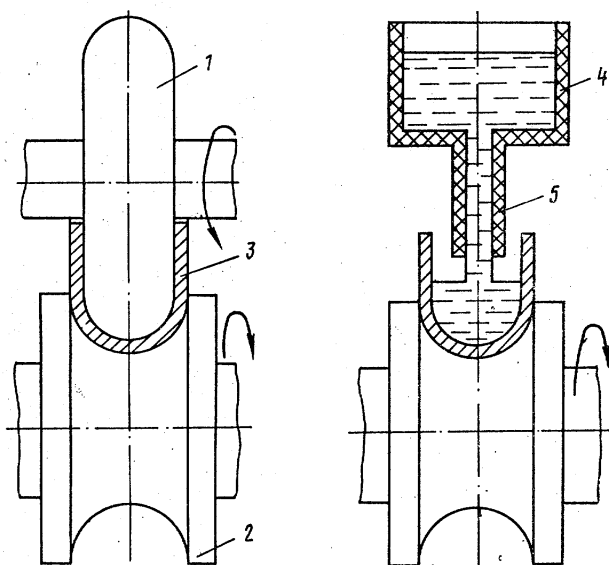


Рис. 122. Схема формирования С-образного профиля при получении биметаллического прутка для легирования меднокадмиевых сплавов по а.с. СССР № 1600919 (пояснения в тексте)

<sup>56</sup> А.с. № 1600919 СССР, IPC B22D11/06, B22D11/12. Способ непрерывного получения лигатуры в виде биметаллической проволоки с легкоплавкой сердцевинкой / Р.К. Мысик; Ю.Н. Логинов; А.И. Скрыльников; опубл. 23.10.1990.

профиля. На полученную ленту при непрерывном горизонтальном перемещении из графитового тигля 4 через литниковую втулку 5 с

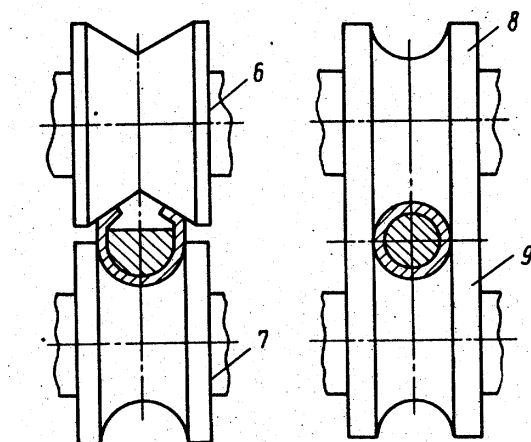


Рис. 123. Схема зачеканки С-образного профиля при получении биметаллического прутка для легирования медно-кадмиевых сплавов по а.с. СССР № 1600919

площадью отверстия  $0,26 \text{ см}^2$  заливают расплав кадмия и охлаждают ленту и расплав ниже температуры кристаллизации кадмия  $331^\circ\text{C}$ . Свободные кромки ленты С-образного профиля загибают во встречном направлении с помощью роликов 6 и 7 (рис. 122) и осуществляют обжатие с формированием круглого профиля в закрытом калибре, образованном роликами 8 и 9. Требуемый радиус лигатуры составляет 3 мм, поэтому площадь поперечного сечения равна  $0,28 \text{ см}^2$ . Качественную лигатуру удастся получить при скоростях 165...198 см/с.

Легирование расплава меди производят непрерывной подачей проволоки непосредственно в кристаллизатор машины непрерывного литья заготовок. При введении в кристаллизатор проволоки, имеющей медную оболочку, содержания кадмия в атмосфере цеха не было обнаружено. Для сравнения – при введении кадмиевой проволоки без оболочки обнаружено содержание кадмия в атмосфере, равное 500 ПДК.

### **4. 3. Мировой опыт в области улучшения свойств бериллиевой бронзы**

Бериллиевые бронзы представляют собой дисперсионно-твердеющие сплавы, обладающие высокими механическими свойствами (прочностью, пластичностью, упругостью). Кроме того, они обладают высокой коррозионной стойкостью, жаропрочностью, криогенной прочностью, циклической прочностью, не магнитны, не дают искры при ударах.

Несмотря на некоторые недостатки (высокая стоимость бериллия, экологическая опасность работы с расплавами) в мировой практике не отказываются от применения и дальнейшего развития технологий производства полуфабрикатов и изделий из сплавов меди, содержащих бериллий. Ниже приведены примеры освоения приемов обработки и новые изделия, производимые из бериллиевой бронзы, эти данные в основном относятся к периоду времени, который можно обозначить как начало XXI века.

#### **4. 3. 1. Новые сплавы меди с бериллием и другими элементами**

Патентом Тайваня № TW263692B<sup>57</sup>, выданным фирме NIPPON MINING CO в 2006 г., предусматривается применение бериллиевой бронзы в устройствах магнетронной техники. Бронза содержит 0,2...0,5% бериллия, является альтернативой сплава системы Cu-Ni-Si и обеспечивает следующие характеристики: электропроводность на уровне 35...60% IACS и условный предел текучести 400...850 МПа.

В 2007 г. японская фирма NGK INSULATORS LTD подала патентную заявку US2007056661<sup>58</sup>, получила европейский патент № EP1762630 на сплав меди с бериллием, а также на метод его обработки. Способ ориентирован на выпуск тонкого листа толщиной 0,05...0,5 мм и включает ступени закалки, холодной прокатки и старения. Наряду с бериллием сплав содержит никель, поэтому на ступени закалки его вместе с бериллием переводят в твердый раствор, а затем резко охлаждают с контролируемой скоростью. На стадии холодной прокатки достигается достаточная пластичность. На стадии старения происходит выделение избыточной фазы. Стадии холодной прокатки и старения могут повторяться.

---

<sup>57</sup> Пат. № TW263692B Тайвань(EP1715077, WO2005064036, US2007051624), МКИ C23C14/34; H01J37/34. Copper or copper alloy target/copper alloy backing plate assembly/ OKABE TAKEO (JP); MIYASHITA HIROHITO (JP); заявитель NIPPON MINING CO (JP); опубл. 11.10.2006.

<sup>58</sup> Пат. № US2007056661 США (EP1762630), МКИ C22C9/06. Beryllium copper alloy and method of manufacturing beryllium copper alloy / OTA SATOSHI (JP); MURAMATSU NAOKUNI (JP); заявитель NGK INSULATORS LTD (JP); опубл. 15.03.2007.

Немецкая фирма KM EUROPA METAL AG получила европейский патент № EP1314789, патенты Кореи № KR20030041832<sup>59</sup>, США № US2003094220, Японии № JP2003160830, Германии № DE10156925 на термоупрочняемый сплав для изготовления литейной оснастки. Отмечается, что сплав имеет высокое сопротивление разрушению при температурах разливки металла. Медный сплав содержит 0,4%...2% Co, частично замещенного никелем, 0,1...0,5% Be, 0,03...0,5% Zr, 0,005...0,1% Mg, а также максимум 0,15% по крайней мере одного из элементов из группы Nb, Mn, Ta, V, Ti, Cr, Ce, Hf.

Южнокорейской фирме TAZAWA MAKOTO выдан патент Кореи № KR 20020030683<sup>60</sup> на медный сплав, имеющий высокие значения прочности, электропроводности и теплопроводности. Основным применением изделий из сплава является изготовление сварочных электродов. Сплав на основе меди содержит 1,0...1,2% Ni, 1,0...1,2 %Co, 0,3...0,5 % Rh, 0,3...0,5 % Be, 0,05...0,1% Ba, 0,05...0,1 % Fe.

В 2004 г. немецкой фирме KM EUROPA METAL AG выданы европейский патент № EP1340564, патенты США № US2003159763<sup>61</sup>, Японии № JP2004002967, Германии № DE10206597 на термоупрочняемый медный сплав. Сплав содержит 1,2...2,7% Co, частично (до 80%) замещенного никелем, 0,3...0,7% Be, 0,01...0,5% Zr, 0,005...0,1% Mg или Fe, а также в сумме или по отдельности не более 0,15% одного из металлов группы Nb, Ta, V, Hf, Cr, Mn, Ti, Ce. Материал служит для изготовления оснастки для установок непрерывного литья типа Hazelett для производства штрипсовых заготовок. В предпочтительном исполнении медный сплав после горячей обработки деформируют в процессе холодной обработки до степени деформации 40%, затем в диапазоне температур 850...970°C производят термическую обработку на твердый раствор и подвергают старению при 400...550°C с выдержкой 0,5...16 ч. В приведенном примере сплав выплавляли в индукционной тигельной печи и разливали полунепрерывным методом с получением круглых слитков диаметром 280 мм. Слитки подвергали прессованию с получением заготовки 79x59 мм, а далее подвергали волочению при степени холодной деформации 12% до размера 75x55 мм. После закалки и старения получили уровень свойств, отраженный в табл. 71, здесь же для сравнения

<sup>59</sup> Пат. № KR20030041832 Корея, МКИ B22D11/059; C22C9/06; C22F1/00; C22F1/08. Age-hardening copper alloy as material for producing casting molds / HELMENKAMP THOMAS; RODE DIRK; RIECHERT FRED; заявитель KM EUROPA METAL AG; опубл. 27.05.2003.

<sup>60</sup> Пат. № KR20020030683 Корея, МКИ C22C9/06. Copper alloy jointly having high strength, high electric conductivity and high thermal conductivity / KOBAYASHI NAMII; SUMIZAKI TAISHI; заявитель TAZAWA MAKOTO; опубл. 25.04.2002.

<sup>61</sup> Пат. № US2003159763 США, B22D11/06; C22C9/06; C22F1/00; C22F1/08. Age-hardenable copper alloy. HELMENKAMP THOMAS ; заявитель KM EUROPA METAL AG; опубл. 29.10.2004.

приведены свойства, полученные у заготовок, произведенных по обычной технологии (без холодной обработки – примеры Е и F).

Таблица 71

Характеристики бериллиевой бронзы по патенту № US2003159763  
фирмы **KM EUROPA METAL AG**

Сплав	$\sigma_B$ , МПа	(HV10) <sub>0</sub>	IACS, %	Размер зерна	$\sigma_B$ , МПа при 500°C	(HV10) <sub>1</sub>	Трещины
A	801	254	50	90	523	173	нет
B	804	245	51	90	464	175	нет
C	812	255	50	90	485	167	нет
D	652	205	43	90	387	118	нет
E	786	260	50	5000	423	150	да
F	807	248	49	3000	434	152	да

Твердость по Роквеллу с индексом 0 соответствует исходному состоянию, а с индексом 1 – после выдержки при 500°C в течение 500 ч. Наличие трещин определялось после испытания на термоудар.

#### 4. 3. 2. Новые методы обработки бериллиевой бронзы

Японская фирма NGK INSULATORS LTD получила европейский патент № EP0271991, патенты Кореи № KR910009877B, США № US4792365<sup>62</sup> на способ производства бериллиевых бронз и на их химические составы. Способ заключается в отливке заготовки медного сплава, содержащего 0,05...2,0% Be, 0,1...10,0% Co или Ni, термической обработки слитка на твердый раствор при температуре 800...1000°C, холодной обработки давлением, отжиге при 750...950°C, но ниже температуры фазового перехода и старении. Сплавы могут содержать 0,05...4,0 % одного из элементов списка Si, Al, Mg, Zr, Sn, Cr. Полученные этим способом (рис. 124) бериллиевые бронзы обладают высокой прочностью и пластичностью, а также отличаются равномерным распределением нерастворенных в матрице частиц. В частности, по предложенному методу достигнуто процентное содержание зерен, имеющих размеры менее 0,3 мкм, не менее 40...50% по объему заготовки.

<sup>62</sup> Пат. № US4792365 США, МКИ C22C9/00; C22F1/08. Production of beryllium-copper alloys and alloys produced thereby / MATSUI YOSAKE (JP); ISHIKAWA SHUHEI (JP); IWADACHI TAKAHARU (JP); заявитель NGK INSULATORS LTD (JP); опубл. 03.12.1991.



В примерах указаны достигнутые значения временного сопротивления после отжига на уровне 1020...1070 МПа, что является высоким показателем, поскольку он характеризует отожженное состояние, обеспечивающее высокий уровень пластических свойств.

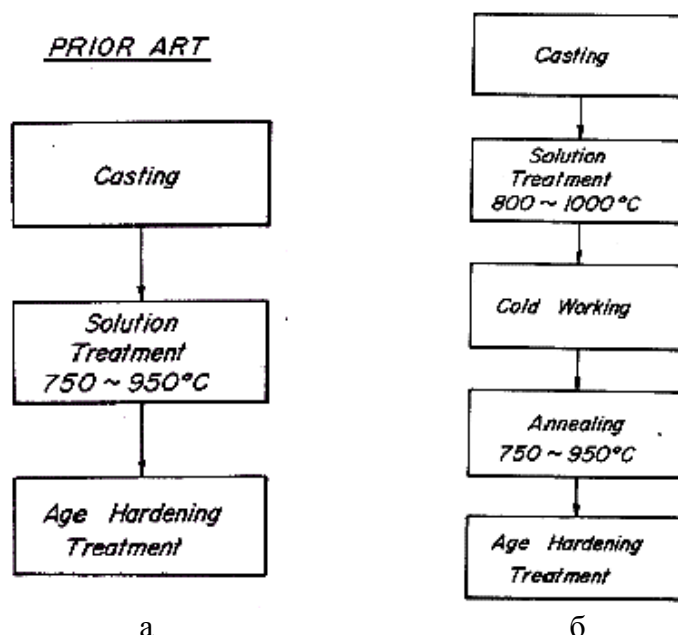
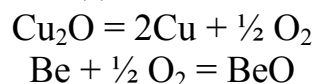


Рис. 124. Сравнение последовательности операций в известной технологической схеме производства бериллиевой бронзы (а) и предлагаемой японской фирмой NGK INSULATORS LTD в соответствии с европейским патентом № EP0271991 (б)

Южнокорейскому институту машиностроения и металлургии KOREA MACHINERY & METAL INST выданы патенты Кореи № KR100292119В<sup>63</sup>, США № US6007646, Японии № JP11312416 на электродный материал, метод его производства, а также на метод производства из него электродов.

Материал предназначен для изготовления сварочных электродов. Порошок сплава производят восстановлением смеси порошка чистой меди, частично окисленного до закиси, и бериллия (0,1...0,3 %). Поверхность полученного порошка подвергают окислительной обработке, за счет чего часть бериллия переходит в оксиды в соответствии с реакциями



<sup>63</sup> Пат. № KR100292119В Корея (US6007646, JP11312416), МКИ В23К11/30; В22F1/00; В22F1/02; В22F3/08; В22F3/20; В22F5/00; В22F7/00; В23К20/08; В23К35/02; В23К35/40; С22С1/05; С22С1/10; С22С9/00; С22С9/01; С22С32/00; Н01В1/16. Electrode material, method for manufacturing electrode material, and method for manufacturing electrode / MARIZA P BONDAR; MUN JEONG GI; заявитель KOREA MACHINERY & METAL INST (JP); опублик. 20.03.2001.

Порошок восстанавливают в форме дисперсионно-твердеющего сплава, содержащего частицы оксидов. Электрод из такого сплава обладает определенными преимуществами, такими как высокое термическое сопротивление, высокие значения электропроводности, теплопроводности, сопротивления износу, так как оксид бериллия равномерно диспергирован по объему сплава.

В описании к патенту, в частности, указывается на то, что при изготовлении медных сплавов с частицами, подвергающимися внутреннему окислению, например из алюминия, трудно выдержать запланированную степень окисления. Электроды из сплавов медь – оксид алюминия имеют низкую прочность при их изготовлении прессованием, волочением или ковкой, эти методы не позволяют получить равномерное распределение упрочняющих фаз, поэтому предложено применять взрывной метод формования порошковой смеси. Внутренняя труба 27 (рис. 125) установлена в контейнере 21, который снабжен двойными стенками. Порошок 25 дисперсно-упрочняемого сплава загружают в контейнер 23, который установлен на основании 31, при этом оба торца контейнера 23 перекрыты пробками 29, а и 29, б. Детонатор 35 контактирует с взрывчатым веществом 33, которое загружено между внутренней трубой 27 и стенкой контейнера 21.

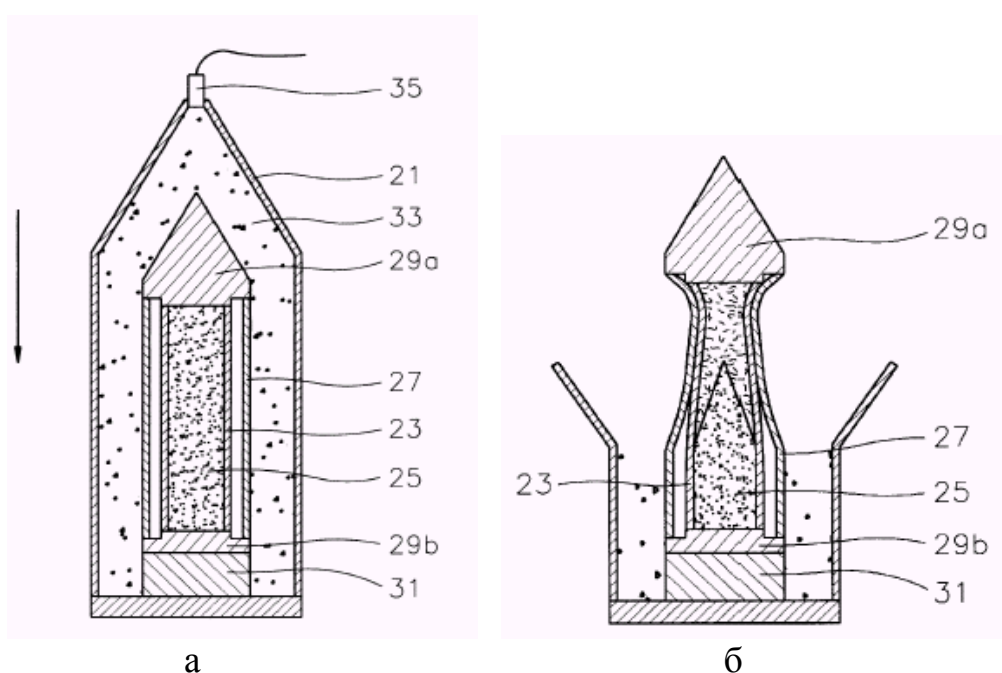


Рис. 125. Схема получения заготовки из бериллиевой бронзы по патенту № KR100292119B Южнокорейского института машиностроения и металлургии KOREA MACHINERY & METAL INST: а – сборка до взрыва; б – остатки сборки после взрыва

После того как взрывчатое вещество 33 будет полностью загружено, с помощью взрывателя 35 вызывают его детонацию таким образом, что возникнет взрывная волна, направленная вдоль стрелки, приведенной на рисунке. Эта волна воздействует на стенку трубы 27 и через нее вызывает уплотнение порошка 25. Скорость ударной волны достигается на уровне 1600...8400 м/с, предпочтительно 2000...3000 м/с, а давление достигает 500...50000 МПа, предпочтительно 30000 МПа.

В 2006 г. японская фирма NGK INSULATORS LTD совместно с университетом UNIVERSITY ELECTRO-COMMUNICATIONS при участии коллектива авторов получила международный патент № WO2006103994<sup>64</sup> на сплав меди и бериллия, способ и аппаратуру для его производства.

Способ включает ступень формирования твердого раствора, выдержку на этой ступени и охлаждение со скоростью, которая позволяет зафиксировать состояние раствора. На следующей ступени заготовке сообщают пластическую деформацию в диапазоне рабочих температур, не позволяющем выпадать бериллию из раствора. На ступени старения производят одновременно приложение напряжений на уровне пластической деформации. Сказанное поясняется графиком на рис. 126, где по оси ординат отложено напряжение пластического течения, а по оси абсцисс – накопленная степень деформации по ступеням нагружения. Видно, что при приложении напряжения в области достижения пластических деформаций и при температуре 300°C достигается упрочнение сплава, в отличие от разупрочнения, которое наблюдается при температуре 700°C. Значимым является то обстоятельство, что если деформацию осуществлять при комнатной температуре, то эффект упрочнения окажется меньше (рис. 127).

---

<sup>64</sup> Пат. № WO2006103994, МКИ C22C9/06; C22F1/08; C22F1/00. Beryllium-copper, method and apparatus for producing beryllium-copper / SAKAI TAKU; MURAMATSU NAOKUNI; CHIBA KOKI; заявитель NGK INSULATORS LTD (JP); UNIV ELECTRO COMM (JP); SAKAI TAKU; MURAMATSU NAOKUNI; CHIBA KOKI; опубл. 05.10.2006.

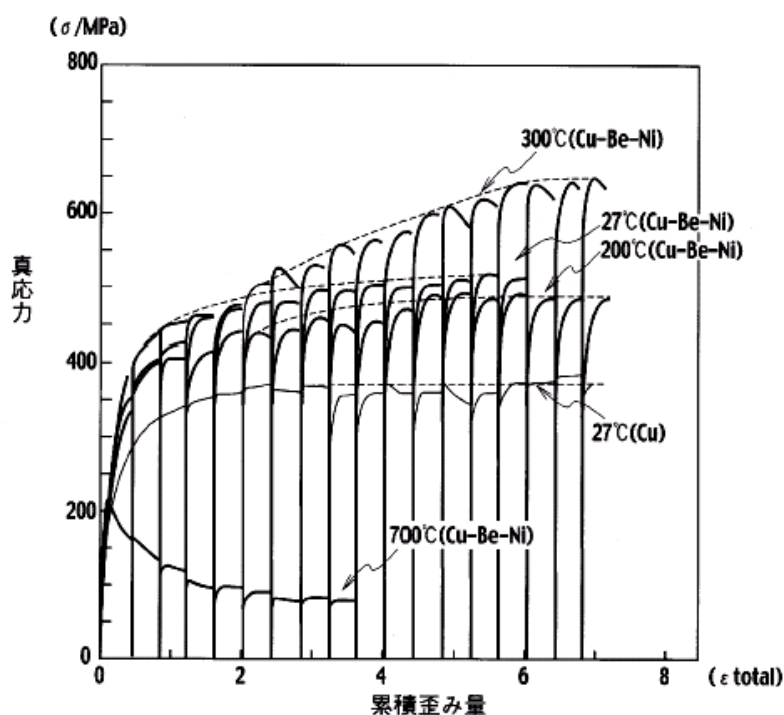


Рис. 126. Влияние ступенчатой деформации на характер упрочнения бериллиевой бронзы при различных температурах в соответствии с патентом WO2006103994 фирмы NGK INSULATORS LTD совместно с университетом UNIV ELECTRO COMM: по оси абсцисс – накопленная степень деформации, по оси ординат – напряжение пластического течения

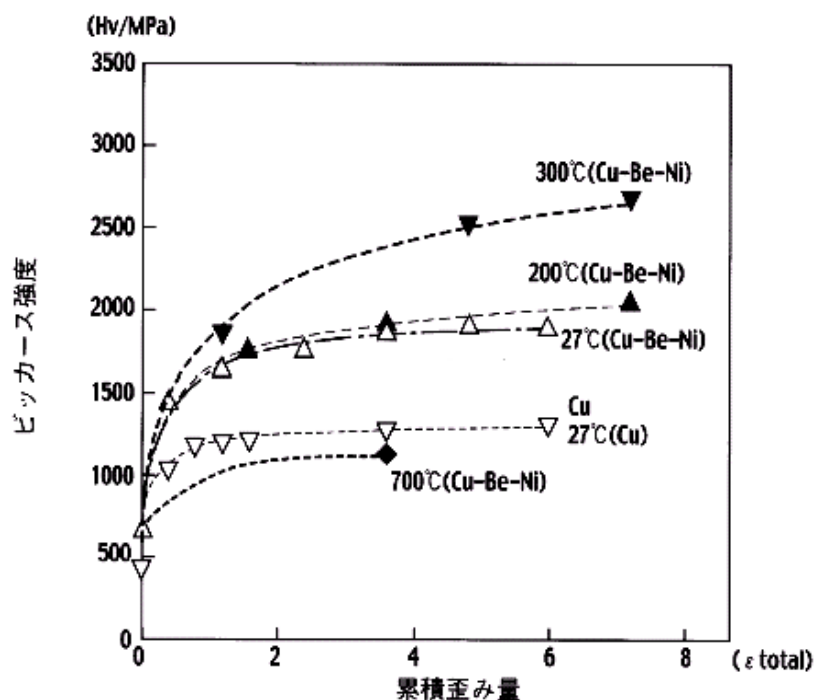


Рис. 127. Влияние накопленной степени деформации (ось абсцисс) на твердость бериллиевой бронзы по Виккерсу при различных температурах обработки в соответствии с патентом WO2006103994 фирмы NGK INSULATORS LTD совместно с университетом UNIV ELECTRO COMM

В 2006 г. китайской фирме WEIJIA METAL MATERIAL CO LTD выдан патент Китая № CN1778516<sup>65</sup> на способ производства труб из бериллиевой бронзы. Технология включает производство слитков бериллиевой бронзы с применением исходных компонентов меди, бериллия и фосфора. Слиток выполняется диаметром 50...90 мм с отверстием диаметром 30...50 мм и 210...300 мм длиной. Он подвергается экструзии при 750...800 °С на прессе усилием 6...8 МН. Полуфабрикат подвергают отжигу при 500...600°С, ускоренному охлаждению до 0...50°С и последующей прокатке.

Федеральное государственное унитарное предприятие "Нижегородский научно-исследовательский институт радиотехники" в 2005 г. получило патент РФ № 2263156<sup>66</sup> на способ выбора режимов термической обработки упругих элементов из бериллиевой бронзы БрБ2.

Предложен способ выбора режимов термической обработки упругих элементов из бериллиевой бронзы БрБ2, при этом режим термической обработки выбирают в зависимости от требуемых значений модуля нормальной упругости или модуля сдвига по разработанным диаграммам (рис. 128), описывающим зависимость изменения модуля нормальной упругости или модуля сдвига от режима дисперсионного твердения и исходного состояния материала упругого элемента, закаленного или закаленного и продеформированного, при этом исходное состояние материала упругого элемента выбирают в зависимости от типа упругого элемента. Технический результат – выбор режимов термической обработки для упругих элементов из бериллиевой бронзы Бр.Б2 для достижения необходимых физико-механических характеристик с максимальной точностью.

---

<sup>65</sup> Пат. № CN1778516 Китай, МКИ В23Р23/04; В23Р23/00. Production of beryllium copper pipe / FANG YUN FENG (CN); заявитель WEIJIA METAL MATERIAL CO LTD; опубл. 31.05.2006.

<sup>66</sup> Пат. № 2263156 РФ, С22F1/08. Способ выбора режимов термической обработки упругих элементов из бериллиевой бронзы БрБ2 / Говядинов С.А., Мухин Н.Н.; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие "Нижегородский научно-исследовательский институт радиотехники"; опубл. 27.05.2005.

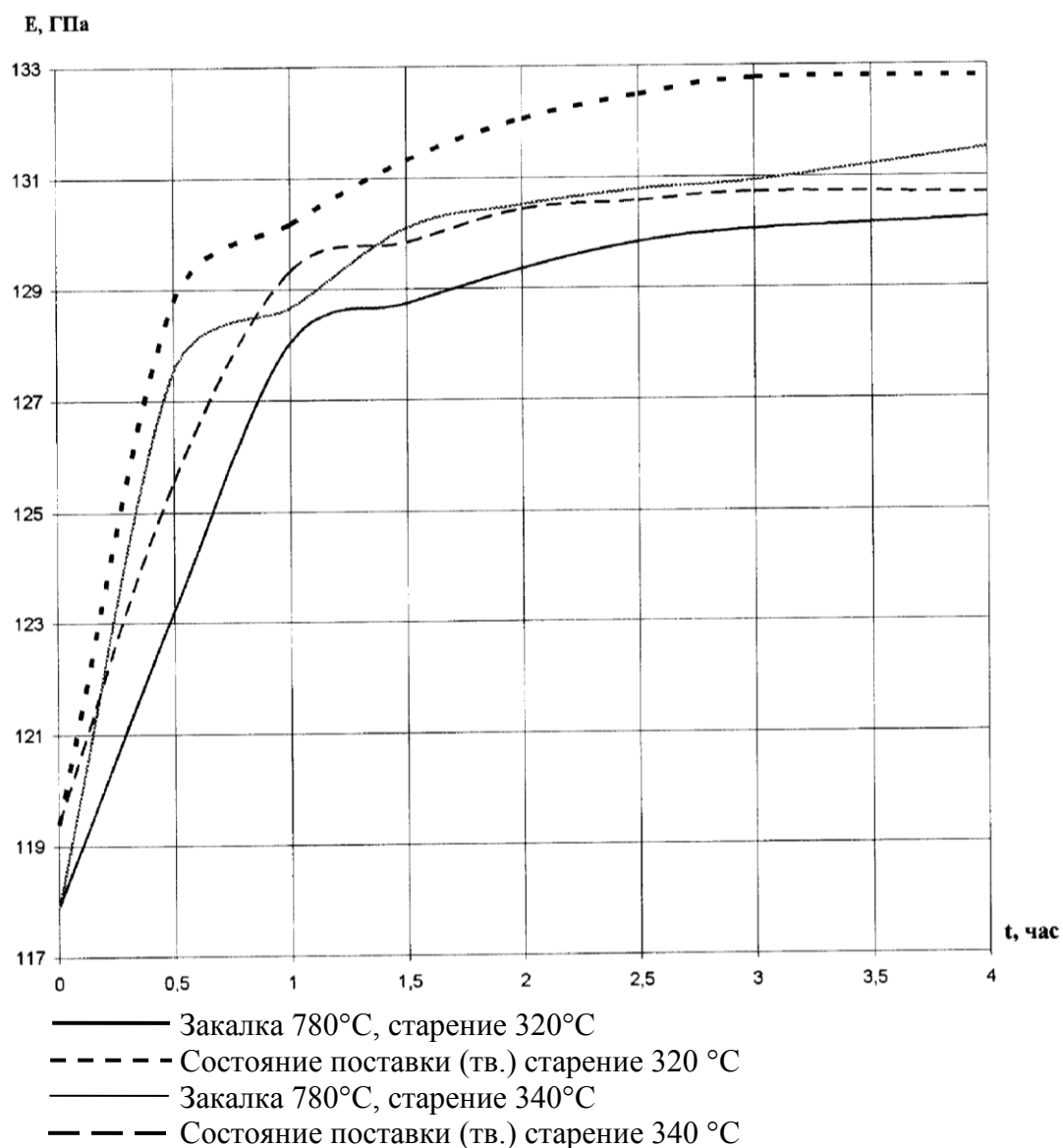


Рис. 128. Зависимость значений модуля упругости от времени дисперсионного твердения для бериллиевой бронзы в соответствии с патентом № 2263156 РФ

Московский завод по обработке цветных металлов в 2004 г. получил патент РФ № 2223157<sup>67</sup> на способ прокатки лент из бериллиевых бронз.

Способ включает горячую прокатку слитков с последующей закалкой и многостадийную холодную прокатку с термообработкой после каждой холодной прокатки. Горячую прокатку производят в диапазоне температур 780...450°C при температуре конца прокатки ниже 500°C, закалку после горячей прокатки – с нагревом до 720...740°C и выдержкой при этой температуре в течение 8–9 ч, холодную прокатку – по меньшей мере трехкратно с регламентированными величинами степени деформации

<sup>67</sup> Пат. № 2223157 РФ, В21В3/00. Способ прокатки лент из бериллиевых бронз / Зисельман В.Л., Кудин М.В., Босхамджиев Н.Ш., Лаврищев Ю.В.; заявитель ОАО Московский завод по обработке цветных металлов; опубл. 10.02.2004.

на каждой стадии прокатки. Термообработку после каждой, кроме последней, холодной прокатки производят посредством закалки проката с регламентируемыми температурой нагрева и выдержкой, после последней холодной деформации – посредством старения проката при регламентируемых условиях. Изобретение обеспечивает снижение структурной неоднородности сплава, стабильность и минимизацию разброса механических свойств изделий.

В описании к патенту отмечается, что известные способы не позволяют получить изделие со стабильными высокими механическими свойствами, такими, в частности, как предел упругости под воздействием длительной нагрузки. Это связано с недостаточной однородностью микроструктуры сплава, выражающейся в размерной неоднородности зерна, неоднородности распределения в сплаве твердой (упрочняющей) фазы. От оптимального выбора и сочетания параметров горячей и холодной прокатки и термообработки зависит качество получаемых лент, определяемое совокупностью механических свойств (пределом прочности, пределом упругости, пределом выносливости, твердостью, относительным удлинением) и электропроводностью. При этом важны механические свойства лент на всех этапах передела: как в закаленном (мягком) и деформированном после закалки (твердом) состоянии, так и после проведения отделочной термомеханической обработки, режимы которой окончательно определяют совокупность свойств готового изделия.

Предложено получать мелкозернистую с минимальной разнотернистостью матрицу твердого раствора на основе меди, в которой после старения формируется модулированная (квазипериодическая) структура выделений CuBe (упрочняющей фазы).

Горячая деформация проводится в несколько проходов в температурном интервале 780...450°C с суммарной деформацией более 90%. Деформация на последних проходах проводится в температурной области (ниже 500°C) минимальной стабильности пересыщенного твердого раствора Be в Cu, что ведет к возникновению встречно идущего процесса выпадения и растворения упрочняющей фазы. Благодаря совмещению процессов выпадения вторичной упрочняющей фазы и ее дробления проводимой пластической деформацией становится возможным приведение частиц упрочняющей фазы в нестабильное состояние, следствием чего является их растворение, в свою очередь приводящее к повышению однородности и стабильности механических свойств сплава. Кроме того, дробление скоплений твердой фазы исключает быстрое упрочнение и появление трещин при последующей холодной прокатке

Следующую за горячей прокаткой термообработку проводят по режиму: нагрев, выдержка при температуре 720...740°C в течение 8...9 часов в шахтной печи с охлаждением в воду. Закалка, проводимая в указанном режиме, необходима для повышения пластичности металла

(что, в свою очередь, необходимо для дальнейшей деформации) с сохранением положительных результатов воздействия на структуру металла горячей прокаткой. Оптимальный режим закалки подобран опытным путем исходя из температурных условий предшествующей горячей прокатки и толщины подката.

Так, в частности, нагрев ниже температуры 720°C и выдержка меньше 8 ч не обеспечивают восстановления пластичности в достаточной степени, нагрев выше температуры 740°C и выдержка более 9 ч могут привести к чрезмерному росту зерна, что в дальнейшем осложнило бы процесс управления зернистостью.

Дальнейшую обработку сплава также проводят исходя из условий получения наиболее благоприятной микроструктуры таким образом, чтобы не допустить роста зерна и повысить однородность упрочняющей фазы, что позволяет получить наиболее благоприятную микроструктуру сплава.

Холодную прокатку проводят в несколько стадий, чередуя каждую холодную прокатку с термообработкой в режиме деформационно-термоциклической обработки (ДТЦО). Количество циклов "холодная прокатка–термообработка" не должно быть меньше трех, меньшее их количество не обеспечивает достижения достаточно высокого уровня и стабильности (минимального разброса) механических свойств сплава.

Деформационно-термоциклическая обработка заключается в периодическом повторении операции холодной прокатки с регламентированными обжатиями (на начальной стадии обжатие составляет 70–75%, на промежуточной – 45–50, на заключительной – 11–37) и закалки в лентозакалочных печах при температуре 780°C с выдержкой в течение времени, определяемого по зависимости:

$$t = 55 \ln h + 168,$$

где  $t$  – время выдержки, с;  $h$  – толщина проката, мм.

Проведение ДТЦО в указанном режиме: многократные холодные деформации с кратковременными промежуточными закалками позволяет воздействовать на однородность микроструктуры, при соблюдении заявленных режимов деформаций и термообработок становится возможным сохранение дислокационной структуры сплава, устранение области зонного распада пересыщенного твердого раствора. Получаемая в результате обработки субзернистая ячеистая структура предопределяет равномерность выпадения упрочняющей фазы по границам зерен.

Расчет времени выдержки (с помощью приведенной математической зависимости) в сочетании с выбором температуры нагрева под закалку обеспечивает наиболее полное растворение Ве в Си при сохранении мелкозернистой нерекристаллизованной зеренной структуры. Многократное чередование холодной деформации и термообработки,



проводимых в указанных режимах, приводит к постоянному накоплению от цикла к циклу положительных изменений в структуре сплава, позволяет получить мелкозернистую микроструктуру с пониженной величиной разнотерности, обеспечивающую изотропность и стабильность механических свойств. Деформационные, температурные и временные режимы ДТЦО подобраны опытным путем исходя из условий достижения необходимых структуры и свойств изделий, минимизации разброса механических свойств.

Совокупность уровня свойств готового изделия определяется на завершающем этапе производства режимами проведения последней холодной прокатки в сочетании с завершающей термообработкой старением. Благодаря предшествующей обработке на этот этап производства попадают заготовки, уже имеющие благоприятную микроструктуру, что делает возможным формирование механических свойств изделий в широком диапазоне. Подбором определенных сочетаний степени деформации при последней прокатке и температурно-временного режима старения можно добиться получения как максимальной прочности при умеренной технологичности (пластичности), так и высокой технологичности при умеренных прочностных характеристиках, также возможны переходные варианты (табл. 72).

Таблица 72

Влияние параметров процесса на характеристики бронзы по патенту № 2223157 РФ Московского завода по обработке цветных металлов

Предел прочности, МПа	Предел упругости, МПа	Относительное удлинение, %	Твердость HV	Предварительная деформация, %	Температура старения	Время выдержки, мин
750...830	550...760	15...25	280...320	16	500	6...10
820...940	650...870	12...22	290...330	21	480	6...30
930...1040	750...940	9...20	310...360	37	460...480	3...10
1030...1110	860...970	9...18	320...380	16	420	3...10
1060...1210	930...1180	4...15	340...390	37	420...400	3...6
1200...1320	1030...1250	3...12	340...410	21	340...360	6...10
				37	380...400	3...10

Патент России № 2064520<sup>68</sup> выдан на способ производства колоколов. Сущность изобретения: для улучшения качества звучания плавку лома и отходов бериллиевых бронз производят под флюсом из стекла, а рафинирование – введением кремния под слой флюса на поверхность расплава. Ниже приводится анализ такого воздействия, приведенный в описании к патенту.

<sup>68</sup> Пат. № 2064520 РФ, C22C1/06. Способ производства колоколов / Сырочев В.М.; заявитель В.М. Сырочев; опубл. 27.07.1996.

Изобретение относится к получению сплавов из цветных металлов, а более конкретно к способам получения сплавов, содержащих бериллий, с применением при плавке особых средств для рафинирования и раскисления. Известны высокие акустические свойства сплавов меди с бериллием, но их использование ограничивается трудностями рафинирования расплавов традиционными способами плавки шихты, особенно если она состоит из загрязненных ломов и отходов. Такое сырье направляется на медеплавильные заводы для извлечения меди, бериллий безвозвратно теряется с возгонами металлургических печей. Для рафинирования расплавов из цветных металлов и сплавов широко применяются различные флюсы и добавки. В качестве флюсов используют сажу, древесный уголь, графит, стеклянный бой, криолит и т.д. В настоящее время широко применяются флюсы с высоким содержанием кремнезема. В качестве рафинирующих добавок применяют кремний, фосфор, марганец и другие элементы. Наиболее эффективной для рафинирования расплава, полученного из отходов и лома медно-бериллиевых бронз, оказалась плавка под флюсом из стекла с добавкой кремния непосредственно в шихту (а. с. СССР N 1431347, кл. С 22 С 1/06, 1987). Применением этого способа удалось получить плотные слитки и шлаки, в которых токсичная окись бериллия растворена в силикате.

Однако этот способ плавки меднобериллиевых бронз имеет ряд существенных недостатков, которые ограничивают область его применения. Недостаток кремния, вносимого в шихту плавки, вызывает образование под флюсом рыхлого шлакового слоя с высоким содержанием свободного оксида бериллия, что ведет к браку литья из-за пористости отливок. Избыток кремния вызывает брак по химическому составу. В любом случае эти виды брака вызывают ухудшение звучания колоколов.

Цель настоящего технического решения: используя физико-механические и химические свойства кремния и стеклянный бой, получить плотные отливки из бериллиевой бронзы и силикатный шлак с растворенным в нем оксидом бериллия. Цель достигается благодаря расположению добавки кремния относительно расплава, которое позволяет контролировать дозировку этой рафинирующей добавки.

В отличие от прототипа, где кремний вносится с шихтой, предлагаемое решение предусматривает внесение рафинирующей добавки под вязкий стеклянный флюс на зеркало расплава. Такое положение кремния в плавке делает ее процесс управляемым.

При температуре плавки меднобериллиевых сплавов, равной 1180...1200°C, флюс из стеклянного боя представляет собой вязкую, подвижную массу, которая покрывает поверхность расплава равномерным слоем и надежно изолирует ее от окислительного действия печной атмосферы. В результате кремний, внесенный под вязкий флюс, реагирует только с всплывающими на поверхность расплава окислами металлов и

пузырьками газов. Быстро растворяясь в расплаве, кремний образует на его поверхности тонкий концентрированный слой вследствие низкого удельного веса кремния по сравнению с расплавом.

Растворенные в жидкости вещества, имеющие свойство концентрироваться на ее поверхности, называются поверхностно-активными веществами. Они понижают поверхностное натяжение жидкости, увеличивая жидкотекучесть, что способствует улучшению дегазации расплава и увеличению скорости всплытия твердых частиц окислов, о чем свидетельствует сильная пористость образующихся шлаков. Что касается кремния, то его способность увеличивать жидкотекучесть расплавов является общеизвестным свойством. Вторым важным свойством, способствующим рафинированию расплава является свойство кремния быть стеклообразователем. Процесс рафинирования расплава и стеклообразования на его поверхности становится понятным, если рассмотреть некоторые свойства силикатов, и попытаемся объяснить механизм растворения окислов металлов в вязком силикатном флюсе.

Согласно кинетической теории жидкостей, создано Я.И. Френкелем, при переходе твердого тела в жидкость происходит возникновение множества поверхностей разрыва, образующих совокупность микрополостей или кавитаций, в виде трещин, дырок, плен и т.д. Возникновение и исчезновение этих микрополостей, которые Френкель назвал "дырками", осуществляется в результате возмущений, связанных с тепловым движением.

Образование френкелевских "дырок" при размягчении стекла при повышении температуры обусловлено "размораживанием" свободных валентных связей в силикате. С ростом температуры, вследствие тепловых колебаний атомов и их групп, происходит обрыв все более прочных валентных связей между ними, что ведет к росту числа "дырок". Они представляют собой обнаженные атомы кремния в активных радикалах кремнезема  $\text{SiO}_3^{1+}$  и  $\text{SiO}_2^{2+}$ , образованные вследствие разрыва валентных связей в кремнийкислородных тетраэдрах  $\text{SiO}_4^0$  и между ними. Таким образом, "дырки" в силикате являются носителями положительного заряда, и с увеличением температуры растет не только количество "дырок" в единице объема, но и их заряд, так как в стекле образуется все большее количество активного кремнезема вследствие теплового разложения сложных структур силиката.

Окислы металлов образуют молекулы, способные к поляризации под действием внешнего электрического поля вследствие разного распределения в них электрического заряда. Такие молекулы образуют диполи, величина поляризации которых зависит от электроотрицательности входящих в них элементов. Чем больше разница в электроотрицательности, тем больше смещено электронное облако в молекуле к наиболее электроотрицательному элементу, тем больше

дипольный момент при образовании ковалентной связи, образуемой этой молекулой с другими группами атомов. Щелочные и щелочноземельные металлы, в том числе и бериллий, по отношению к кислороду обладают наименьшей электроотрицательностью, чем другие элементы, вследствие чего их молекулы обладают наибольшей поляризуемостью. Этим свойством объясняется то, что окислы этих металлов вместе с кремнеземом являются основой всех силикатов, включая и стекла.

"Дырки" в вязком стекле, представляющие собой активные радикалы (активный кремнезем), создают в нем положительное электрическое поле, под действием которого происходит поляризация окислов металлов, всплывающих на границу стекло – расплав. Поляризованные диполи создают двойной электрический слой, состоящий из положительно заряженных концов диполей из металла, направленных в сторону расплава и отрицательных концов кислорода, направленных в сторону стекла. Этот слой является полунепроницаемой перегородкой, через которую из расплава свободно проходят оксиды металлов, но не проходят их положительные ионы.

В результате образования на границе расплава двух противоположных заряженных зон возникает "дырочная" проводимость, при которой поляризованные окислы металлов заполняют "дырки", где кремний присоединяет к себе атом металла через кислород окисла. Образованием положительно заряженных "дырок" при нагревании изоляторов объясняется тот факт, что они при нагревании превращаются в полупроводники. При нейтрализации активного кремнезема, например в форме  $\text{SiO}_2^{2+}$ , двумя молекулами оксида бериллия  $\text{BeO}^{1-}$  образуется нейтральная молекула фенакита  $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$ . Стекло снова становится изолятором, а в результате тепловой диффузии происходит разориентирование диполей окислов на поверхности расплава. Чтобы стекло снова стало способным растворять в себе окислы металлов, нужно либо повысить его температуру, либо ввести на поверхность расплава металлический кремний.

Растворяясь в верхней части расплава и восстанавливая металлы из их окислов, имеющих меньшее сродство к кислороду, кремний превращается в активный кремнезем, который, в свою очередь, связывает окислы металлов, не восстанавливаемых кремнием. На поверхности расплава идет непрерывный процесс стеклообразования, в котором флюсу отводится роль подложки, на которую наращивается слой стекла с растворенными в нем окислами.

Недостаток кремния на поверхности расплава легко обнаруживается по образованию под флюсом рыхлого шлакового слоя, состоящего из окислов металлов. Дополнительное введение кремния быстро ликвидирует этот слой. Избыток времени определяется по его нерастворенным остаткам при чистой поверхности расплава. Поэтому кремний следует вводить на

поверхность расплава в виде более или менее крупных кусков. Наблюдение за поверхностью расплава, а также введение кремния осуществляется плавильной ложкой через "оконца" в флюсе, которые постепенно затягиваются сами или ликвидируются с помощью той же ложки.

Медно–бериллиевые бронзы являются уникальными сплавами по благоприятному сочетанию в них механических, физико-механических и антикоррозионных свойств. Эти сплавы отличаются высокими пределами упругости, прочности усталости, отличаются высокой теплопроводностью, твердость, высоким сопротивлением коррозии и коррозионной усталости. Однако сплавы, содержащие бериллий свыше 2,6 мас. %, становятся хрупкими и технически не могут использоваться для получения упругих элементов и, следовательно, колоколов. Содержание ниже 1,6 мас. вызывает резкое снижение упругости из-за увеличения пластичности сплава. На упругие, а следовательно, и акустические свойства медно-бериллиевых сплавов сильное влияние оказывает отпуск изделий после их изготовления. Так, например, в прутке из сплава, содержащего 1,86% бериллия, 0,22% кобальта, 0,13% железа и остальное – медь, подвергнутого волочению, до отпуска скорость прохождения звука в продольном направлении составила 4770 м/с. После отпуска прутка в течение трех часов при температуре 320°С продольная скорость звука возросла до 4870 м/с. Следовательно, после отливки колоколов для улучшения их звучания необходим их отпуск.

Примером конкретного выполнения колокола из отходов бериллиевой бронзы БрБ2 служит его отливка весом 160 кг. Плавка шихты производилась по действующим технологическим параметрам в индукционной печи ИЛК-1,2. Возможно применение плавильных печей и других типов. Шихта представляла собой стружку и обрезки лент с содержанием эмульсии и машинного масла до 2 мас. После получения расплава и размягчения стеклянного флюса плавильной ложкой на поверхности расплава отдельными кусками вносился металлический кремний общим весом 1,2 кг. Заливка расплава производилась в земляную форму. После охлаждения отливки и ее механической обработки колокол был подвергнут отпуску в течение трех часов при температуре 320...400°С, после навески языка колокол был готов к эксплуатации.

Колокола, отлитые из лома и отходов бериллиевых бронз, обладают всеми достоинствами сплава: не поддаются коррозии, имеют красивый золотистый цвет, высокие акустические характеристики. Вовлечение в промышленный оборот дает высокий экономический эффект, так как отпадает необходимость их переработки на металлургических заводах для извлечения меди. При этом снизится загрязнение атмосферы окислами тяжелых металлов, особенно сильно токсичным оксидом бериллия.

#### 4. 3. 3. Расширение сфер применения бериллиевой бронзы

Немецкая фирма KM EUROPA METAL AG получила патент Кореи № KR20030041833<sup>69</sup>, европейский патент № EP1314495, патенты США №US2003094219, Японии №JP2003191056 и Канады №CA2410245 на валки кристаллизатора установки непрерывной разливки металла. Отмечается, что при литье штрипсов из цветных металлов и сплавов на такой установке не возникает проблем с возникновением больших термических напряжений, что увеличивает срок работы. Валки изготавливают из термоупрочняемого медного сплава, содержащего 0,4...2 % Со, 0,1...0,5 % Ве, при этом кобальт может быть частично замещен никелем. Отмечается, что предыдущая практика изготовления валков была основана на применении хромциркониевых медных сплавов при их твердости 110...130НВ. При этом характер тепловой нагрузки на валки имеет вид колебаний температуры при частоте 0,5 Гц при вращении валков со скоростью 30 об/мин. При нагреве поверхности валков до 400°С стойкость поверхности до образования трещин составляет 3000 циклов. Стандартные сплавы состава CuCo<sub>2</sub>Be<sub>0,5</sub>, CuNi<sub>2</sub>Be<sub>0,5</sub> отличаются слишком большим содержанием легирующих элементов, что плохо сказывается на возможности их горячей обработки. При этом для того, чтобы уменьшить размер зерна от нескольких миллиметров до размера менее 1,5 мм в соответствии с требованиями ASTM E112 приходится прикладывать значительные степени горячей деформации. В частности, для изготовления валков большого диаметра часто не удается подобрать подходящего деформирующего устройства необходимой мощности. Валки изготавливают по технологии, включающей ступени литья, горячей деформации, нагрева под закалку при температурах 850...980°С, холодной деформации до 30% и старения в течение 4...32 ч при 400...550°С. Полученный размер зерна в состаренном состоянии составляет 30...500 мкм, твердость 185НВW, условный предел текучести не менее 450МПа, относительное удлинение не менее 12 % (табл. 73).

Отмечается, что при использовании валков для отливки алюминиевой полосы на их поверхности при взаимодействии с алюминием образуется защитный диффузионный слой, который защищает поверхность от износа и создает благоприятные условия для теплоотвода, в результате повышается скорость литья и улучшается качество поверхности.

По одному из технологических вариантов поверхность валков-кристаллизаторов выравнивают прокаткой, что создает дополнительное

---

<sup>69</sup> Пат. № KR20030041833 Корея, МКИ B21C23/00; B22D11/00; B22D11/06; C22C9/06; C22F1/00; C22F1/08. Casting roll for two-roll continuous casting installation / RODE DIRK; RIECHERT FRED; HELMENKAMP THOMAS; WOBKER HANS GUNTER; заявитель KM EUROPA METAL AG; опубл. 27.05.2003.

сопротивление возникновению трещин. По другому варианту, наоборот, на поверхности валков создают рельеф, который повышает коэффициент теплопередачи.

Таблица 73

Влияние состава бериллиевой бронзы на ее свойства  
по патенту №US2003094219 фирмы KM EUROPA METAL AG

Содержание элементов, %					Свойства				
Co	Ni	Be	Zr	Mg	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\delta$ , %	HBW 2,5; 187,5	Размер зерна, мм
0,68	-	0,20	0,20	0,03	688	532	20	211	0,25
1,00	-	0,22	0,22	0,03	679	534	18	207	0,18
1,40	-	0,20	0,18	0,02	741	600	17	227	0,18
0,65	-	0,29	0,21	0,04	690	537	21	207	0,25
1,00	-	0,31	0,24	0,01	735	576	19	230	0,18
1,40	-	0,28	0,19	0,03	741	600	17	227	0,25
1,00	0,1	0,22	0,16	0,03	695	591	15	224	0,35
-	1,7	0,27	0,16	-	751	689	9	202	4
2,10	-	0,55	0,24	-	836	712	10	229	3
-	1,4	0,54	0,20	-	726	651	6	198	6

В 2002 г. патент Южной Кореи № KR20020039439<sup>70</sup> выдан на метод производства изложниц с использованием бериллиевой бронзы. Слой бронзы используется в качестве покрытия рабочей поверхности изложницы.

В описании к патенту Великобритании № GB2422254<sup>71</sup>, который выдан французской фирме SOURIAU, отмечается, что в авиастроении имеется необходимость соединения элементов алюминиевых и медных кабелей. Для решения этой проблемы применяются соединители, которые должны обладать повышенными упругими свойствами для обеспечения надежного сжатия двух контактов.

<sup>70</sup> Пат. № KR20020039439 Корея, МКИ B22C9/10; B22C9/10. Method for manufacturing mold using beryllium-copper alloy. YUN YONG JIN; заявитель YUN YONG JIN; опубл. 27.05.2002.

<sup>71</sup> Пат. № GB2422254 Великобритания, МКИ H01R11/01; B64D47/00; H01R4/48; H01R4/60. Electrical contact with intermediate element. QUILLET THIERRY (FR); заявитель SOURIAU (FR); опубл. 19.07.2006.

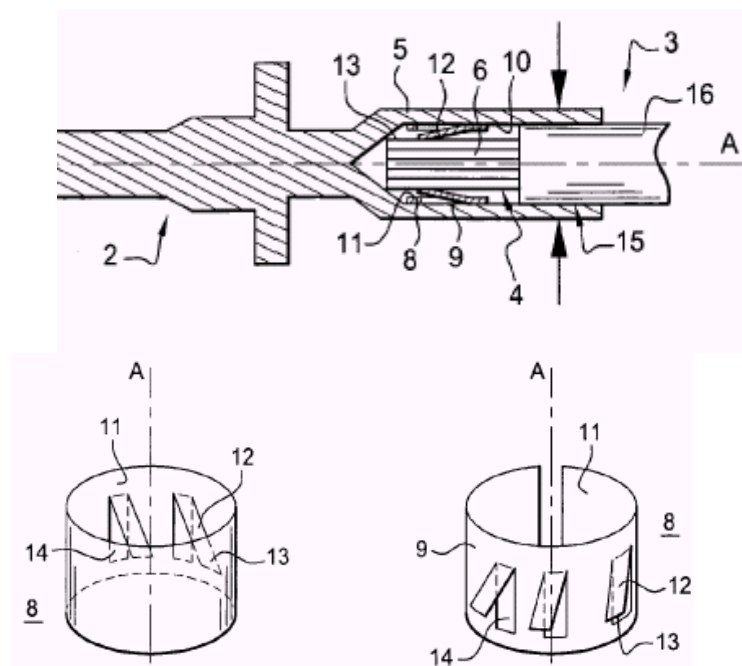


Рис. 129. Схема соединительного устройства кабелей самолетов по патенту Великобритании № GB2422254 французской фирмы SOURIAU

На рис. 129 представлена сборка соединителя контактного элемента 2 снабженного промежуточным элементом 8, выполненного из бериллиевой бронзы. Наконечник кабеля 3 располагается таким образом, что сердечник 6 размещен в полости 5. Наконечник 7 контактного элемента 2 расположен оппозитно полости 5 и образует контакт, вставляемый в оппозитную пару. Промежуточный элемент 8 имеет наружную стенку 9, находящуюся в контакте с сердечником 6 кабеля 3, и позволяет поддерживать постоянным давление между контактами. Для этого служат коммутирующие кольца 12. Внутренняя стенка 11 промежуточного элемента 12 находится в контакте с полостью. Лепестки 13 входят в контакт с сердечником 6, создавая давление. Позицией 15 показано возможное место защемления двух контактов за счет обжатия стенки контакта и надежного закрепления на оболочке кабеля 16.

В 2006 г. английскому изобретателю HEAD PHILIP выдан международный патент № WO2006059157<sup>72</sup> на кабель, который имеет фрагменты, выполненные из бериллиевой бронзы (рис. 130).

<sup>72</sup> Пат. № WO2006059157, E21B17/20; E21B17/00. Cables / HEAD PHILIP; заявитель HEAD PHILIP (GB); опубл. 08.06.2006.



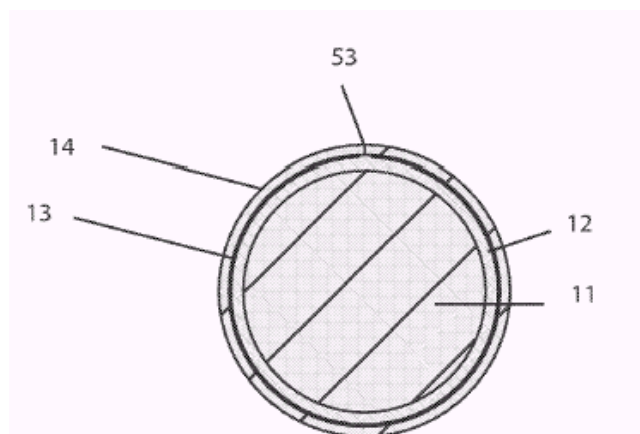


Рис. 130. Конструкция кабеля по патенту № WO2006059157

Как показано на рис. 130, сердечник кабеля 11 выполнен из бериллиевой бронзы, которая обладает наиболее подходящими электрическими и механическими свойствами, что необходимо для пропускания тока, показателей телеметрии и прочности. Сердечник помещен в оболочку 12, затем следует слой тонкой фольги из бериллиевой бронзы 13. Оболочка 14 выполнена из нержавеющей стали.

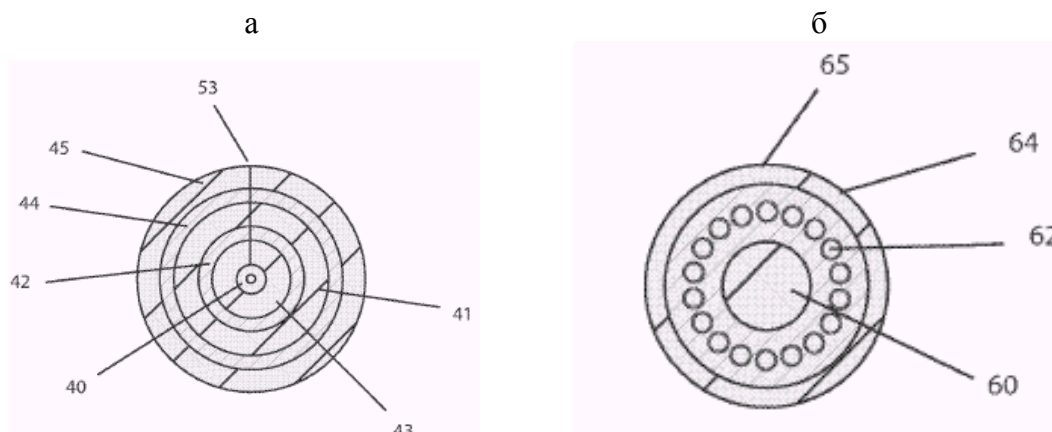


Рис. 131. Конструкция кабеля по патенту № WO2006059157:  
а – оптический кабель; б – электрический кабель

В другом техническом решении этого же патента сердечник кабеля 40 представляет собой оптическое волокно, заключенное в оболочку из сварных труб из бериллиевой бронзы 41, 43 и 45, а также систему изолирующих оболочек 42 и 44 (рис. 131, а). Применение одинаковых элементов, изготовленных из бериллиевой бронзы, позволяет обеспечить одинаковый коэффициент термического расширения и избежать появления термических напряжений.

Конструкция кабеля на рис. 131, б состоит из сердечника 60, изготовленного из бериллиевой бронзы, окруженного проводниками из меди 62 и изолированными от внешней среды стальной оболочкой 64, объединенной с изоляцией 65.

В 2005 г. немецкий (FELEMANN GEREON) и чешский (KELERT GERKHARD) изобретатели получили международный, европейский

патенты № WO0179574, № EP1274871, патенты России № RU2260493<sup>73</sup>, Германии № DE10018504 на метод изготовления стенок кристаллизатора для литья тонких слябов.

Изобретение предназначено для использования в разливке тонких слябов при сравнительно высокой скорости разливки – от 2 до 6 м/мин и более.

Широкие стенки кристаллизатора для отливки тонких слябов обычно изготавливают в таких установках для разливки полос, как CSP (Compact Strip Production) из сплавов меди, например CuCrZr (медь-хром-цирконий) или CuAg (медь-серебро). При этом для стенок кристаллизатора установки CSP предпочтительным является сплав CuAg благодаря своему сравнительно высокому удлинению при повышенных температурах. Однако широкие боковые стенки кристаллизатора из CuAg или CuCrZr оказываются не в состоянии воспринимать высокие температурные нагрузки, возникающие в зоне зеркала расплава разливаемого металла, и склонны к образованию в этой области трещин на пластинах, причем особенно высоким трещинообразованием характеризуется сплав CuCrZr. Это трещинообразование служит критерием отбраковки широких боковых стенок кристаллизатора и обуславливает высокие расходы на ремонт и замену при эксплуатации установки для непрерывной разливки.

Установлено, что сплав CuAg несмотря на невысокую прочность на растяжение имеет уменьшенное трещинообразование только потому, что вследствие повышенной способности к удлинению при высоких температурах в пластине кристаллизатора он склонен к понижению напряжений, и потому, что благодаря его сравнительно высокой теплопроводности средняя температура эксплуатации поддерживается на более низком уровне. Для узких боковых стенок кристаллизатора для отливки тонких слябов в уровне техники возможно применение CuCrZr с твердостью около 125 НВ, причем их боковые контактные поверхности для повышения твердости покрывают никелем. Критерием отбраковки узких стенок в отличие от широких стенок является не трещинообразование, а износ или истирание контактных поверхностей стали. В противоположность этому наиболее частым критерием отбраковки широких стенок является трещинообразование в зоне зеркала расплава.

Для изготовления широких боковых стенок кристаллизатора при отливке тонких слябов предлагается применить дисперсионно-твердеющий сплав на основе меди. Сплав содержит следующие компоненты, мас. %: бериллий - от 0,1 до 0,5, никель от 0,5 до 2,0, медь – остальное. Этот сплав на основе меди после его термического упрочнения способен с большим преимуществом выдерживать высокие температурные нагрузки в зоне зеркала расплава и оставаться работоспособным в течение длительного срока службы.

---

<sup>73</sup> Пат. № RU2260493 Россия, B22D11/059; C22C9/06. Method of making wide lateral walls of crystallizer for casting thin slabs / FELEMANN GEREON (DE); KELERT GERKHARD (CH); заявители FELEMANN GEREON (DE); KELERT GERKHARD (CH); опубл. 20.09.2005.

Дополнительно к этому результату сплав обладает значительно более высокой прочностью на растяжение – около 770 или около 650 МПа и пределом текучести около 500 МПа как при 20°С, так и при 300°С. Термически упрочненный сплав CuCrZr (0,70 Cr, 0,10 Zr) имеет теплопроводность 340 Вт/(м\*К), деформированный в холодном состоянии сплав CuAg (0,09 Ag, 0,006 P) – 370 Вт/(м\*К), специально упрочненный сплав CuNiBe (1,80 Ni, 0,30 Be) – 300 Вт/(м\*К). Свойства материалов приведены в табл. 74.

Таблица 74

Сравнительные характеристики сплавов CuCrZr, CuAg и CuNiBe

Характеристика	T, °C	CuCrZr термически упрочненный	CuAg деформированный в холодном состоянии	CuNiBe специально упрочненный
$\sigma_{0,2}$ , МПа	20	300	265	500
$\sigma_B$ , МПа	20	415	280	770
$\delta_5$ , %	20	25	18	15
Твердость НВ	20	125	100	220
$\sigma_{0,2}$ , МПа	300	240	195	420
$\sigma_B$ , МПа	300	330	200	650
$\delta_5$ , %	300	18	10	8

Дополнительное преимущество предложенного сплава состоит в уменьшении механического износа, что достигается вследствие высокой твердости материала, при этом сплав CuNiBe имеет приблизительно такую же твердость, как гальванически нанесенный слой никеля с твердостью приблизительно 220–230 НВ. Таким образом, отпадает необходимость покрывать никелем широкие боковые стенки кристаллизатора.

В 2006 г. международный патент № WO2006009538<sup>74</sup> выдан совместно американской фирме BRUSH WELLMAN и изобретателю HARKNESS JOHN на полосу из бериллиевой бронзы.

Исследованиями выявлено, что условный предел текучести бериллиевой бронзы марки C17460 может быть значительно повышен без потери электропроводности и пластичности за счет применения двухступенчатого старения и дополнительной холодной прокатки между этими ступенями. Сказанное поясняется диаграммой рис. 132, где показано, что при наличии двух этапов старения механические свойства бронзы улучшаются.

<sup>74</sup> Пат. № WO2006009538, МКИ C22C1/08; C22C9/00; C22C9/01; C22C9/02; C22C9/04; C22C9/06. Copper beryllium alloy strip. HARKNESS JOHN C (US); заявители BRUSH WELLMAN (US); HARKNESS JOHN C (US); опубл. 26.01.2006.

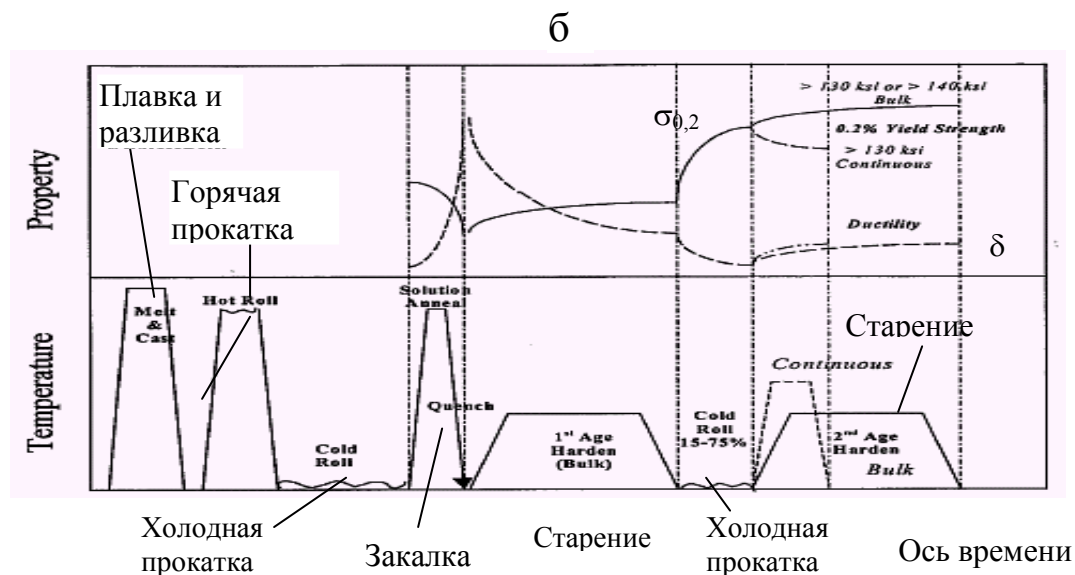
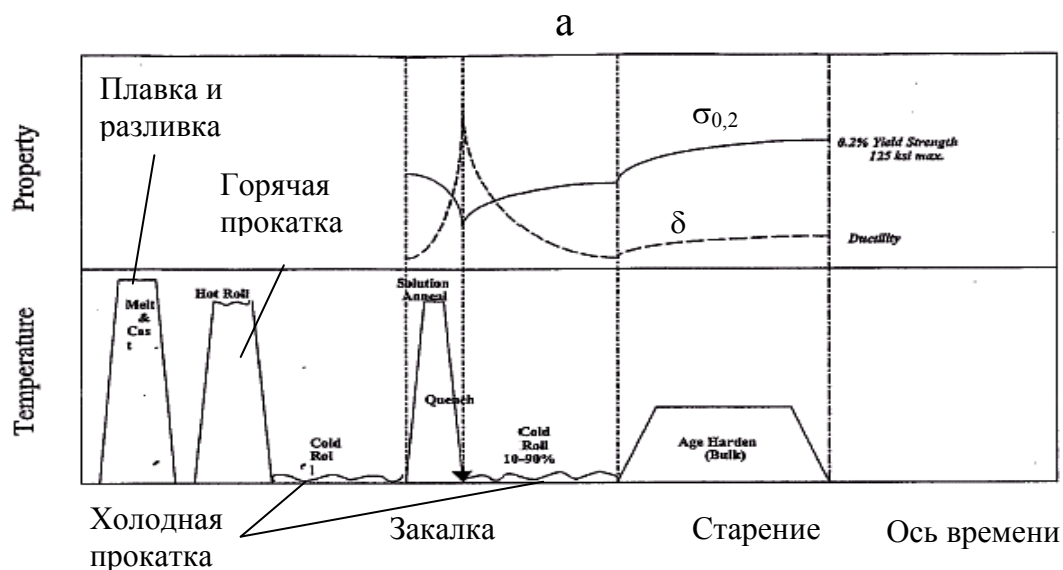


Рис. 132. Режимы обработки бериллиевой бронзы C17460 в соответствии с общепринятой технологией (а) и по патенту № WO2006009538 фирмы BRUSH WELLMAN (б)

В 2005 г. английской фирме BOC GROUP PLC выдан патент Великобритании № GB2415019<sup>75</sup> на опорную арматуру подшипникового узла (рис. 133).

<sup>75</sup> Пат. № GB2415019 Великобритания, F16C19/52; F16C27/04; F16C35/077; F16C19/00; F16C27/00 A supporting arrangement for a roller bearing. BREWSTER BARRIE DUDLEY; заявитель BOC GROUP PLC (GB); опубл. 14.12.2005.

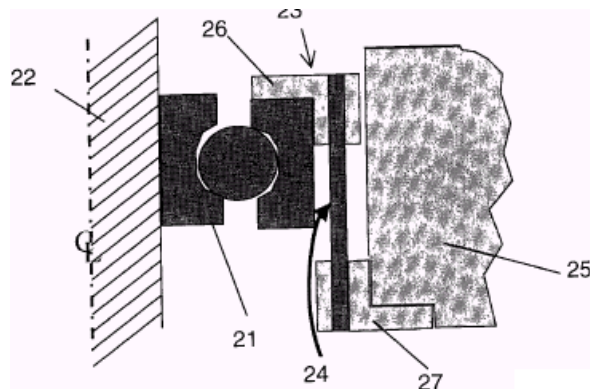


Рис. 133. Конструкция подшипникового узла по патенту № GB2415019:  
21 – подшипник; 22 – ось; 23 – опора подшипника; 24 – прутки; 25 – корпус;  
26 и 27 – установочные кольца

Опора 23 (рис. 132) должна быть изготовлена из материала с высокой теплопроводностью для того, чтобы эффективно отводить тепло от подшипника 21. Для этого подходит бериллиевая бронза, имеющая теплопроводность на уровне 118 Вт/(м·град), или менее прочная фосфористая бронза с теплопроводностью 208 Вт/(м·град). Указывается, что оба эти значения достаточно высоки, особенно при сравнении с теплопроводностью углеродистой стали – 45 Вт/(м·град).

В 2003 г. выдан патент Китая № CN1404086<sup>76</sup> на процесс изготовления соединяющих упругих контактов. Контакты предназначены для соединения силовых линий и применения в распределительных системах. Для изготовления контактов используют проволоку из бериллиевой бронзы и применяют процессы навивки, прокатки, сварки, пайки и старения.

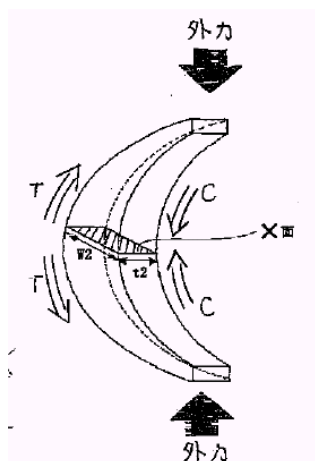
Патентом Китая № CN2488468Y<sup>77</sup>, полученным китайской фирмой FEICAI INDUSTRY CO WUXI CITY в 2002 г., предлагается использовать бериллиевую бронзу с целью изготовления диафрагм для измерителей давления крови.

Патентом Японии № JP2002298966<sup>78</sup>, выданным в 2002 г., предлагается конструкция контакта с повышенными характеристиками упругости (рис. 134), для изготовления которого используется бериллиевая бронза, при этом на поверхность контакта наносят слой серебра.

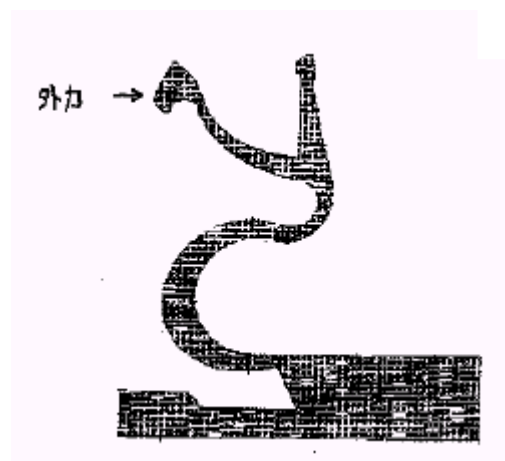
<sup>76</sup> Пат. № CN1404086 Китай, H01H11/04. Making process of conducting spring contact / LU XIAODONG (CN); ZHANG JIAN (CN); LIU YONGBIN (CN); заявитель LI TONG (CN); опубл. 19.03.2003.

<sup>77</sup> Пат. № CN2488468Y Китай, A61B5/021. Beryllium bronze diaphragm capsule used in blood-pressure meter / XIANG JUN (CN); заявитель FEICAI INDUSTRY CO WUXI CITY (CN); опубл. 01.05.2002.

<sup>78</sup> Пат. № JP2002298966 Япония, H01R13/11; H01R13/03; H01R13/24; H01R13/11. High durability contact / YOSHIMURA TAKAMASA; заявитель YOSHIMURA TAKAMASA; опубл. 11.10.2002.



а



б

Рис. 134. Конструкция контактов из бериллиевой бронзы по патенту Японии № JP2002298966: а – переменного сечения; б – сложной формы

Патентом Японии № JP2000156117<sup>79</sup>, выданным в 2000 г. фирме TOTOKU ELECTRIC, предлагается проволока из высокопроводящего материала. По существу проволока представляет собой композиционный материал, имеющий модуль упругости не менее 80 ГПа, электропроводность не менее 20 % IACS и характеристику выпрямления не менее 1000 мм. Наружная поверхность проводника 2 из бериллиевой бронзы имеет покрытие из высокопроводящей меди 3 (рис. 135). После волочения композиционный материал 5 подвергается правке в выпрямляющей системе, состоящей из двух выпрямляющих головок и твердосплавных фильер, а затем проводят термическую обработку старением.

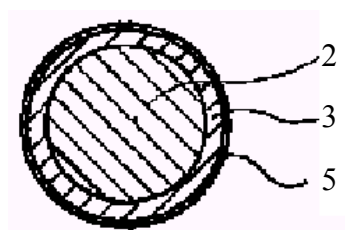


Рис. 135. Поперечное сечение композиционной проволоки по патенту Японии № JP2000156117: 2 – сердечник из бериллиевой бронзы; 3 – медная оболочка; 5 – проволока в целом

<sup>79</sup> Пат. № JP2000156117 Япония, G11B7/09; B21F1/02; F16F1/02; H01B5/02 High conductive type straight suspension wire / HARADA HIDENORI; OKADA YOICHI; SAKA KENJI; заявитель TOTOKU ELECTRIC; опублик. 06.06.2000.

Японская фирма Кайся СМК получила патент России № 2118242<sup>80</sup> на контактный наконечник для сварочной горелки.

Наконечник включает тело наконечника и головку наконечника, которые соединены с возможностью разъединения с помощью винтового соединения или соединения с посадкой в раструб. Для увеличения срока службы наконечника и уменьшения общей стоимости его изготовления тело наконечника выполнено из латуни, алюминия, меди с хроматом, циркониевой меди, меди с хроматом циркония или фосфористой бронзы, а головка наконечника выполнена из меди, меди с хроматом, меди с хроматом циркония, циркониевой меди, сплава вольфрама с серебром, сплава вольфрама с медью, меди с диспергированным оксидом алюминия, бериллиевой бронзы или никель-бериллиевой бронзы. Конструкция наконечника представлена на рис. 136.

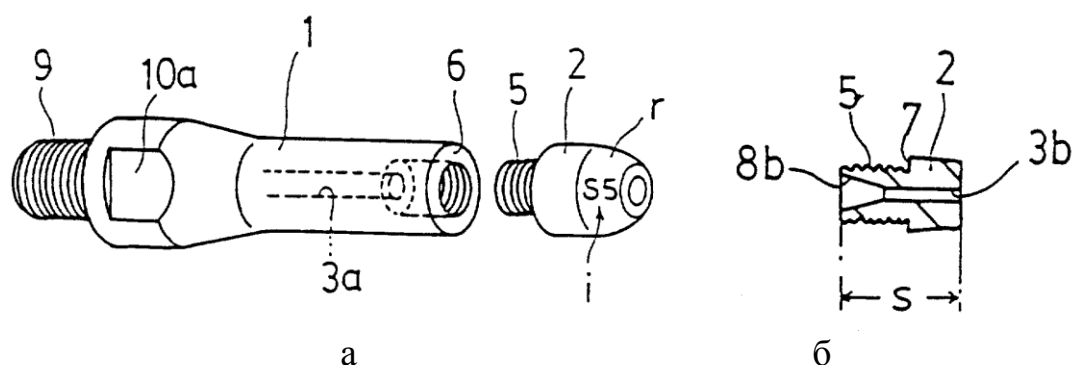


Рис. 136. Контактный наконечник (а) для сварочной горелки и головка к нему (б) по патенту России № 2118242

В описании к патенту отмечается, что итоговая стоимость расходных частей, таких как контактный наконечник сварочной горелки, определяется не только стоимостью их изготовления, но и сроком службы (частотой замены). Например, если за счет увеличения срока службы частота замены уменьшится, то итоговая стоимость снизится, даже если стоимость самого изделия в разумных пределах возрастет. Контактный наконечник сварочной горелки согласно настоящему изобретению позволяет более чем вдвое увеличить срок службы и уменьшить стоимость изготовления, в результате чего достигается значительное уменьшение итоговой стоимости.

<sup>80</sup> Пат. № 2118242 РФ, В23К9/173. Контактный наконечник для сварочной горелки. Хидака Масато; заявитель Кайся СМК; опубл. 27.08.1998.

Благодаря тому, что головка наконечника выполнена из этих материалов, повышается ее износостойкость. Поскольку твердый материал идет на изготовление только относительно небольшой головки наконечника, можно уменьшить расходы на материал и на последующую его обработку. Кроме того, поскольку длина канала для проволоки невелика, сверление даже в твердом материале может быть выполнено с большой точностью, что уменьшает истирание при прохождении электродной проволоки через канал.

Эффект от этого уменьшения стоимости особенно заметен, когда тело наконечника, которое больше, чем головка наконечника, выполнено из мягкого материала, например латуни или алюминия. Соответственно уменьшается стоимость материала. Кроме того, поскольку сверлильные и другие работы проводить легче, уменьшается стоимость обработки. При выполнении отверстия, формирующего относительно длинный канал для проволоки, в мягком материале точность обработки выше, чем в твердом материале. Кроме того, использование мягкого материала позволяет плавно направлять электродную проволоку, что снижает износ и увеличивает срок службы.

Как показано на рис. 136, контактный наконечник для сварочной горелки содержит тело 1 наконечника и головку 2. Контактный наконечник образован путем соединения тела 1 наконечника и головки 2 так, что они составляют одно целое. Замене подлежит только головка 2 наконечника, которая при автоматической или полуавтоматической сварке подвергается сильному износу.

Тело 1 наконечника представляет собой сравнительно большую деталь в виде стержня, имеющую канал 3а для проволоки, расположенный вдоль оси. В центре передней части тела 1 выполнено винтовое отверстие, сообщающееся с каналом 3а для проволоки. В задней части тело 1 снабжено установочным элементом 9, который имеет наружную резьбу, для установки наконечника на горелке (не показана). Головка 2 наконечника относительно невелика и имеет часть 5 с наружной резьбой, которая выступает наружу от заднего торца головки. Вдоль ее оси выполнен канал 3б для проволоки, а часть 5 с наружной резьбой может быть завернута в винтовое отверстие на переднем торце тела 1. Когда часть 5 с наружной резьбой головки 2 наконечника ввинчена в винтовое отверстие тела 1, тело 1 соединено с головкой 2 так, что контактная



поверхность 6 на переднем торце тела 1 наконечника находится в контакте с контактной поверхностью 7 на задней стороне головки 2. Соответственно через эти контактные поверхности 6 и 7 осуществляется теплопередача и электрический контакт между телом 1 и головкой 2 наконечника. Контактная поверхность 6 тела 1 представляет собой часть переднего торца тела 1 за исключением винтового отверстия. Контактная поверхность 7 головки 2 наконечника представляет собой часть заднего торца головки 2 наконечника за исключением снабженной наружной резьбой части 5.

На поверхности тела 1 наконечника выполнены плоские участки 10а под зажимной инструмент, так что тело 1 и головка 2 наконечника могут быть надежно привинчены друг к другу. Тело 1 наконечника выполнено из латуни, меди, алюминия, меди с хроматом, циркониевой меди, меди с хроматом циркония или фосфористой бронзы. Головка 2 наконечника выполнена из меди, меди с хромом, меди с хроматом циркония, циркониевой меди, сплава вольфрама с серебром, сплава вольфрама с медью, меди с диспергированным оксидом алюминия, бериллиевой бронзы или никель-бериллиевой бронзы.

Использование этих материалов позволило снизить итоговую цену наконечника с учетом как стоимости его изготовления, так и его долговечности, что было проверено заявителем в многочисленных экспериментах с различными материалами.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Massalski, T.B. Binary alloys phase Diagrams / T.B. Massalski. American Society for Metals. Ohio: Metals Park. 1986, vol. 1; 1987, vol. 2.
2. Николаев, А.К. Сплавы для электродов контактной сварки / А.К. Николаев, В.М. Розенберг. М.: Metallurgy, 1974. 488 с.
3. Машиностроение. Цветные металлы и сплавы. Композиционные металлические материалы: энциклопедия / под ред. И.Н. Фридляндера. М.: Машиностроение, 2001. 880 с.
4. Смирягин, А.П. Промышленные цветные металлы и сплавы / А.П. Смирягин, Н.А. Смирягина, А.В. Белова. М.: Metallurgy, 1974. 488 с.
5. Международный транслятор современных сталей и сплавов. Т. 3. Международная инженерная энциклопедия / под ред. В.Л. Кертенбаума. М.: Наука и техника, 1993. 640 с.
6. Тихонов, Б.С. Тяжелые цветные металлы: справочник / Б.С. Тихонов. М.: Цветметинформация, 1999. 416 с.
7. Осинцев, О.Е. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки: справочник / О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров. М.: Машиностроение, 2004. 336 с.
8. Берман, С.И. Меднобериллиевые сплавы / С.И. Берман. М.: Metallurgy, 1996. 344 с.
9. Розенберг, В.М. Дисперсионно-твердеющие пружинные сплавы на медной основе / В.М. Розенберг, З.М. Иедлинская, А.В. Черникова // Цветные металлы. 1972. № 6. С.65 – 68.
10. Прецизионные сплавы: справочник / под ред. Б.В. Мотовилова. М.: Metallurgy, 1983. 438 с.
11. Бериллий и его сплавы: сб. перевод. ст. / под ред. А.М. Бочвара и А.К. Трапезникова. М.: ГОНТИ, 1931. 154 с.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 2 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996. Т. 1. 992 с. 1997. Т. 2. 1024 с.

13. Абрикосов, Н.Х. Двойные и многокомпонентные системы на основе меди: справочник / Н.Х. Абрикосов. М.: Наука, 1979. 248 с.
14. ГОСТ 18175-78. Бронзы безоловянные, обрабатываемые давлением. Марки. Взамен ГОСТ 18175-56; введ. 01.01.1979. М.: Изд-во стандартов, 1988. 8 с.
15. Пастухова, Ж.П. Пружинные сплавы меди / Ж.П. Пастухова, А.Г. Рахштадт. М.: Металлургия, 1979. 336 с.
16. Сплавы на медной основе, упрочняемые дисперсными частицами / В.М. Розенберг [и др.] // Научные исследования в области сплавов и обработки цветных металлов: сб. науч. тр. ин-та Гипроцветметобработка. М.: Металлургия, 1986. 326 с.
17. Берман, С.И. Методы плавки и отливки слитков бериллиевой бронзы / С.И. Берман. М.: ЦНИИНЦМ, 1960. 29 с.
18. Скрыльников, А.И. Применение электромагнитного перемешивания при литье слитков из бронзы БрОЦ4-3 / А.И. Скрыльников, А.Н. Чирков, А.В. Сулицин // VI съезд литейщиков России: труды съезда. Екатеринбург: УГТУ–УПИ. 2003. Т. 1. 310 с.
19. Шкляр, В.С. Влияние электрического поля на вязкость и жидкотекучесть расплава / В.С. Шкляр // Литейное производство. 1989. №3. 120 с.
20. Мартынов, О.В. Влияние внешнего магнитного поля на кристаллизацию стального слитка / О.В. Мартынов, С.С. Голиков // Разливка стали в изложницы. №5. 1984. 370 с.
21. Лычев, А.П. Влияние магнитного поля на линейную скорость роста кристаллов / А.П. Лычев, А.И. Черемисин // Электронная обработка материалов. 1981. №2. 120 с.
22. Бойченко, М.С. Непрерывная разливка стали / М.С. Бойченко, В.С. Рутес, Н.А. Николаев. М.: Металлургия, 1956. 52 с.

23. Ефимов, В.А. Специальные способы литья / В.А. Ефимов, Г.А. Анисович, В.Н. Бабич; под общ. ред. В.А. Ефимова. М.: Машиностроение, 1991. 734 с.
24. Рутес, В.С. Теория непрерывной разливки / В.С. Рутес, В.И. Аскольдов, Д.П. Евтеев. М.: Metallurgiya, 1971. 295 с.
25. Ефимов, В.А. Современные технологии разливки и кристаллизации сплавов / В.А. Ефимов, А.С. Эльдерханов. М.: Машиностроение, 1998. 360 с.
26. Скворцов, А.А. Влияние внешних воздействий на процессы формирования слитков и заготовок / А.А. Скворцов, А.Д. Акименко, В.А. Ульянов. М.: Metallurgiya, 1991. 160 с.
27. Мадянов, А.М. Затвердевание и новые способы разливки стали / А.М. Мадянов. М.: Metallurgizdat, 1962. 110 с.
28. Вейник, А.И. Теория особых видов литья / А.И. Вейник. М.: Mashgiz, 1958. 300 с.
29. Градусов, П.И. Обследование сплава меди с присадкой кадмия / П.И. Градусов // Metallurg. 1932. № 9. С.79 – 83.
30. Бахтиаров, Р.А. Влияние высоты кристаллизатора на предельные скорости непрерывного литья слитков из сплавов на медной основе / Р.А. Бахтиаров, Г.Н. Покровская, Т.М. Краева // Цветные металлы. 1973. №1. С.56 – 57.
31. Brandstatter, W. Zur oberflachenausbildung beim discontinuier – lichen strannub von CuCd draht bassen und ihr Einfoeb beim warmwalzen / W. Brandstatter, Rudolph G. Beitrag // Metallkunde. 1969. Vol. 60. P. 565 – 570.
32. Бахтиаров, Р.А. О характере дефектов и технологических особенностей непрерывного литья кадмиевой бронзы / Р.А. Бахтиаров, Л.А. Воробьева, Г.Н. Покровская // Цветные металлы. 1973. №11. С. 65 – 67.
33. Бахтиаров, Р.А. Разработка технологии непрерывного литья слитков кадмиевой бронзы / Р.А. Бахтиаров, Г.Н. Покровская, Т.М. Краева // Цветные металлы. 1973. №10. С.33 – 36/

34. Поручиков, Ю.П. Интенсификация разливки медных сплавов / Ю.П. Поручиков, Р.К. Мысик, С.И. Фоминых // Новые высокопроизводительные технологические процессы, машины и оборудование в литейном производстве. Киев: Наукова думка, 1983. С. 168–171.
35. Бахтиаров, Р.А. // Изв. АН СССР. Metallургия и топливо. 1962. № 4. С. 62–65.
36. Лесков, Г.И. Электрический вибрационный вискозиметр / Г.И. Лесков, Г.Д. Шевченко // Заводская лаборатория. 1956. №4. С.492–496.
37. Ерофеев, А.Е. Физико-химические закономерности поведения кадмия в медном расплаве и разработка технологии выплавки кадмиевой бронзы в высокопроизводительных агрегатах при непрерывном литье слитка: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.04; защищена 15.01.1983; утв. 10.08.1983 / Ерофеев Александр Евгеньевич. М., 1983. 205 с.
38. Скрыльников, А.И. Отливка слитков кадмиевой бронзы / А.И. Скрыльников, В.В. Давыдов, Р.К. Мысик // Совершенствование способов получения и технологии обработки металлов и сплавов: тез. докл. VII науч.-техн. конф. Свердловск: Изд-во УПИ, 1984. С. 26–27.
39. Поручиков, Ю.П. Влияние микрохолодильников на структуру и свойства литых медных сплавов / Ю.П. Поручиков, Р.К.Мысик, А.Г. Титова // Пути совершенствования технологии специальных видов литья. Саратов, 1975. С.19–22.
40. Стрельцов, Ф.Н. Имитационное моделирование выплавки слитков, содержащих активные элементы / Ф.Н. Стрельцов // Плавка и литье цветных металлов и сплавов. 1980. Вып. 63. С.4 – 11.
41. Курдюмов, А.В. Новый способ получения лигатуры медь-кадмий с высоким содержанием кадмия / А.В. Курдюмов, А.А. Метрик // Научные доклады высшей школы. 1958. №1. С.62 – 65.
42. Курдюмов, А.В. Снижение потерь кадмия при производстве кадмиевой бронзы / А.В. Курдюмов, А.А. Ротерштейн // Литейное производство. 1961. №7. С.44 – 45.

43. Захаров, М.В. Новые высокоэлектропроводные жаропрочные медные сплавы / М.В. Захаров. М.: ВИНТИ, АН СССР, 1957. 28 с.
44. Поручиков, Ю.П. Повышение качества литых заготовок при позднем легировании медных сплавов / Ю.П. Поручиков, Р.К. Мысик, В.В. Давыдов // Механизация и повышение эффективности технологических процессов производства отливок и металлургического оборудования: сб. науч. тр. IV Республиканской науч.-техн. конф. Днепропетровск, 1986. С.194–195.
45. Ерофеев, А.В. Особенности поведения кадмия как легирующей присадки при выплавке сплавов на медной основе / А.В. Ерофеев, Ф.Н. Стрельцов // Плавки и литье цветных металлов: сб. науч. тр. ин-та Гипроцветметобработка. М.: Металлургия, 1983. С. 20 – 28.
46. Бедарев, В.И. О размерах пузырьков испаряющегося магния при модифицировании чугуна / В.И. Бедарев // Изв. вуз. Черная металлургия. 1968. №2. С.128 – 131.
47. Галин, Н.М. Теплообмен в ядерной энергетике / Н.М. Галин. М.: Энергоатомиздат, 1987. 376 с.
48. Исаченко, В.П. Теплопередача / В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Сукомол. М.: Энергоиздат, 1981. 416 с.
49. Стюшин, Н.Г. Тепло- и массоперенос / Н.Г. Стюшин. Минск, 1972. С.164 – 168.
50. Теория теплообмена / С.И. Исаев [и др.]. М.: Высш. шк., 1979. 495 с.
51. Ивановский, М.Н. Испарение и конденсация металлов / М.Н. Ивановский, В.П. Сорокин, В.Н. Субботин. М.: Атомиздат, 1976. 216 с.
52. Исследование общих закономерностей при кипении натрия и воды / В.И. Петровичев [и др.] // Вопросы теплофизики ядерных реакторов. М.: Атомиздат, 1968. С.35–39.
53. Михеев, М.А. Основы теплопередачи / М.А. Михеев, И.М. Михеева. М.: Энергия, 1973. 320 с.
54. Крейт, Ф. Основы теплопередачи / Ф. Крейт, У. Блек. М.: Мир, 1983. 512 с.

55. Поручиков, Ю.П. Совершенствование технологии литья заготовок из кадмиевой бронзы / Ю.П. Поручиков, Р.К. Мысик, М.Ф. Рыбакова // Пути повышения производительности плавно-литейных агрегатов и улучшения качества литой заготовки. Кольчугино; Москва, 1984. С.40 – 43.

56. Мысик, Р.К. Рациональный способ легирования сплавов при непрерывном литье слитков / Р.К. Мысик, Ю.П. Поручиков, В.В. Давыдов // Прогрессивная технология в литейном производстве: сб. науч. тр. Пермь, 1986. С.21 – 22.

57. Новиков, В.В. Механизированная подача алюминиевой проволоки в сталеразливочный ковш / В.В. Новиков, Ю.Д. Вяткин // Черная металлургия. 1983. №15. С.53.

58. Tonaka, S. Deoxidation practice in continuous casting (aluminum wire) beeder system / S. Tonaka // Ironmaking and steelmaking. 1977. Vol. 4, №6. P.350 – 354.

59. Пат. 4512800 США, МКИ C21C 7/04. Устройство для введения проволоки / J. Wirth (США); опубл. 23.04.85.

60. Pat. 325818 США. A method of melt dispersing a floatable solid additive the rotor / R. Guthrie, F. Mucciardi (Канада); опубл. 07.07.79.

61. Федынский, О.С. О влиянии теплофизических свойств теплоносителей на теплоотдачу в условиях естественной конвекции / О.С. Федынский // Теплопередача и тепловое моделирование. М., 1959. С. 113.

62. Edheth, G. Model computations on the injection of an aluminum wire into a steel melt / G. Edheth, A. Diener, W.Pluschell //Arch. Eisenhilttenurs. 1971. Vol. 49, №12. P. 563 – 568.

63. Поручиков, Ю.П. Микронеоднородность литой кадмиевой бронзы при позднем легировании сплава / Ю.П. Поручиков, Р.К. Мысик, В.В. Давыдов // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов. Свердловск, 1986. С.387 – 388.

64. Логинов, Ю.Н. Медь и деформируемые медные сплавы / Ю.Н. Логинов. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2004. 136 с.

65. Широкосортаментная прокатка профилей из медных сплавов на полунепрерывном стане / Л.М. Железняк [и др.]. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 1995. 154 с.
66. Гуляев, Б.Б. Затвердевание и неоднородность стали / Б.Б. Гуляев. М.: Металлургиздат, 1960. 228 с.
67. Рыжиков, А.А. Теоретические основы литейного производства / А.А. Рыжиков. Свердловск: Машгиз, 1953. 287 с.
68. Баландин, Г.Ф. Основы теории формирования отливок / Г.Ф. Баландин. М.: Машиностроение, 1979. 336 с.
69. Флемингс, М. Процессы затвердевания / М. Флемингс. М.: Мир, 1977. 423 с.
70. Ефимов, В.А. Разливка и кристаллизация / В.А. Ефимов. М.: Металлургия, 1976. 552 с.
71. Мысик, Р.К. Непрерывное литье кадмиевой бронзы / Р.К. Мысик // Цветные металлы. 1986. №10. С.64 – 66.
72. Влияние технологических факторов литья и прокатки на деформируемость слитков из меднокадмиевого сплава / В.В. Давыдов [и др.] // Обработка металлов давлением. Свердловск: УПИ, 1987. С.80 – 85.
73. Обработка цветных металлов и сплавов / под ред. Л.Е. Миллера. М., 1961. 872 с.
74. Хайкин, Б.Е. Особенности формоизменения при асимметричной прокатке клиновидного профиля из прямоугольной и круглой заготовки / Б.Е. Хайкин, Л.М. Железняк, Ю.Н. Логинов // Изв. вуз. Черная металлургия. 1988. №4. С.34 – 37.
75. А.с. №185322 СССР, МКИ В21В. Прокатная клеть дуо для прокатки полосы / А.М Когос, С.Х. Сиушев, В.В. Романов [и др.](СССР); опубл. 13.08.66.
76. А.с. №1142188 СССР, МКИ В21В27/02. Валковый узел / Б.Е. Хайкин, Ю.Н. Логинов; Л.М. Железняк [и др.](СССР); опубл. 28.02.85.



77. А.с. №910270 СССР, МКИ В21С3/08. Роликовая волока для производства прямоугольных и трапецеидальных профилей /Ю.Н. Логинов; Л.М. Железняк (СССР); опубл. 07.03.82.

78. А.с. №835553 СССР, МКИ В21С3/08. Нажимное устройство роликовой волоки для производства трапецеидальных профилей / Ю.Н. Логинов; С.И. Паршаков, Л.М. Железняк (СССР); опубл. 07.06.81.

79. Ефимов, В.А. Физические методы воздействия на процессы затвердевания сплавов / В.А. Ефимов, А.С. Эльдарханов. М.: Metallurgy, 1995. 272 с.

80. Зебзеев, Ф.Д. Особенности кристаллизации квадратного непрерывного слитка при электромагнитном перемешивании / Ф.Д. Зебзеев, В.Е. Гирский, В.М. Федотов // Проблемы стального слитка: сб. науч. тр. М.: Metallurgy, 1974. 830 с.

81. Балахонцев, Г.Г. Непрерывное литье алюминиевых сплавов в электромагнитном кристаллизаторе / Г.Г. Балахонцев // Специальные способы литья: справочник / под общ. ред. В.А. Ефимова. М.: Машиностроение, 1991. 436 с.

82. Видов, С.В. Кристаллизация расплава при воздействии внешних магнитных полей / С.В. Видов, В.Ф. Зверев, А.А. Лепешкин // Процессы литья. 1992. №1. 136 с.

83. Пилющенко, В.Л. Использование методов внешних воздействий для предотвращения дефектов микроструктуры в слитках и непрерывных заготовках / В.Л. Пилющенко, А.Н. Смирнов, С.В. Пильчук // НТИ. 1992. №5.

84. Зюзин, В.И. Механические свойства металлов и сплавов при обработке давлением / В.И. Зюзин, А.В. Третьяков. Челябинск: Металл, 1993. 368 с.

85. BRUSH WELLMAN ENGINEERED MATERIALS. Сайт компании BRUSH WELLMAN. Режим доступа: <http://www.brushwellman.com/>

86. Стукач, А.Г. Сопротивление деформации некоторых цветных металлов и сплавов / А.Г. Стукач, В.Б. Ляшков // Новые решения в теории обработки металлов давлением. М.: Металлургия, 1965. С.111 – 119.
87. ГОСТ 1789-70. Полосы и ленты из бериллиевой бронзы. Технические условия. Введ. 07.01.1970. М.: Изд-во стандартов, 1972. 18 с.
88. Обработка цветных металлов и сплавов /Под ред. Л.Е. Миллера. М.: Металлургиздат, 1961. 872 с.
89. ГОСТ 15835-70. Прутки из бериллиевой бронзы. Технические условия. Введ. 01.04.1970. М.: Изд-во стандартов, 1974. 11 с.
90. ГОСТ 15834-77. Проволока из бериллиевой бронзы. Технические условия. Введ. 06.07.1977. М.: Изд-во стандартов, 1978. 12 с.
91. ГОСТ 10447-94. Проволока. Метод испытания на навивание. Введ. 02.06.1994. М.: Изд-во стандартов, 1995. 5 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 1

### ХАРАКТЕРИСТИКА МЕДИ КАК ХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Ниже приведена характеристика меди по данным сайта <http://www.bizinfo.otrok.ru>.

В таблице Менделеева медь имеет порядковый номер 29, обозначается символами Cu (Copper) и обладает следующими свойствами:

Атомный номер.....	29
Атомная масса.....	63,546
Плотность, кг/м <sup>3</sup> .....	8960
Температура плавления, °С.....	1083
Теплоемкость, кДж/(кг·°С).....	0,385
Электроотрицательность.....	1,9
Ковалентный радиус, Å.....	1,17
1-й ионизационный потенциал, эВ....	7,73

*Специальные свойства.* Медь (лат. Cuprum), Cu, химический элемент I группы Периодической системы; атомный номер 29, атомная масса 63,546; мягкий, ковкий металл красного цвета. Природная медь состоит из смеси двух стабильных изотопов – <sup>63</sup>Cu (69,1%) и <sup>65</sup>Cu (30,9%).

*Историческая справка.* Медь относится к числу металлов, известных с глубокой древности. Раннему знакомству человека с медью способствовало то, что она встречается в природе в свободном состоянии в виде самородков, которые иногда достигают значительных размеров. Медь и ее сплавы сыграли большую роль в развитии материальной культуры. Благодаря легкой восстановимости оксидов и карбонатов медь была, по-видимому, первым металлом, который человек научился восстанавливать из кислородных соединений, содержащихся в рудах. Латинское название меди происходит от названия острова Кипр, где древние греки добывали медную руду. В древности для обработки скальной породы ее нагревали на костре и быстро охлаждали, причем порода растрескивалась. Уже в этих условиях были возможны процессы восстановления. В дальнейшем восстановление вели в кострах с большим количеством угля и с вдуванием воздуха посредством труб и мехов. Костры окружали стенками, которые постепенно повышались, что привело к созданию шахтной печи. Позднее методы восстановления уступили место окислительной плавке сульфидных медных руд с получением промежуточных продуктов – штейна (сплава сульфидов), в котором концентрируется медь, и шлака (сплава окислов).

*Распространение меди в природе.* Среднее содержание меди в земной коре (кларк)  $4,7 \cdot 10^{-3}$  % (по массе), в нижней части земной коры, сложенной основными породами, ее больше ( $1 \cdot 10^{-2}$ %), чем в верхней части

( $2 \cdot 10^{-3} \%$ ), где преобладают граниты и другие кислые изверженные породы. Медь энергично мигрирует как в горячих водах глубин, так и в холодных растворах биосферы; сероводород осаждает из природных вод различные сульфиды меди, имеющие большое промышленное значение. Среди многочисленных минералов меди преобладают сульфиды, фосфаты, сульфаты, хлориды, известны также самородная медь, карбонаты и оксиды.

Медь – важный элемент жизни, она участвует во многих физиологических процессах. Среднее содержание меди в живом веществе –  $2 \cdot 10^{-4} \%$ , известны организмы – концентраторы меди. В таежных и других ландшафтах влажного климата медь сравнительно легко выщелачивается из кислых почв, здесь местами наблюдается дефицит меди и связанные с ним болезни растений и животных (особенно на песках и торфяниках). В степях и пустынях (с характерными для них слабощелочными растворами) медь малоподвижна; на участках месторождений меди наблюдается ее избыток в почвах и растениях, отчего болеют домашние животные.

В речной воде очень мало меди ( $1 \cdot 10^{-7} \%$ ). Приносимая в океан со стоком медь сравнительно быстро переходит в морские илы. Поэтому глины и сланцы несколько обогащены медью ( $5,7 \cdot 10^{-3} \%$ ), а морская вода резко недонасыщена ( $3 \cdot 10^{-7} \%$ ).

В морях прошлых геологических эпох местами происходило значительное накопление меди в илах, приведшее к образованию месторождений (например, Мансфельд в Германии). Медь энергично мигрирует и в подземных водах биосферы, с этими процессами связано накопление руд меди в песчаниках.

*Физические свойства меди.* Цвет меди красный, в изломе розовый, при просвечивании в тонких слоях зеленовато-голубой. Металл имеет гранецентрированную кубическую решетку с параметром  $a = 3,6074 \text{ \AA}$ ; плотность  $8,96 \text{ г/см}^3$  (при  $20^\circ\text{C}$ ). Атомный радиус  $1,28 \text{ \AA}$ ; ионные радиусы  $\text{Cu}^+$   $0,98 \text{ \AA}$ ;  $\text{Cu}^{2+}$   $0,80 \text{ \AA}$ ;  $T_{\text{пл}} = 1083^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{кип}} = 2600^\circ\text{C}$ ; удельная теплоемкость (при  $20^\circ\text{C}$ )  $385,48 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{K)}$ , т.е.  $0,092 \text{ кал/(г}\cdot^\circ\text{C)}$ . Наиболее важные и широко используемые свойства меди: высокая теплопроводность – при  $20^\circ\text{C}$   $394,279 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$ , т.е.  $0,941 \text{ кал/(см}\cdot\text{сек}\cdot^\circ\text{C)}$ ; малое электрическое сопротивление – при  $20^\circ\text{C}$   $1,68 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ . Термический коэффициент линейного расширения  $17,0 \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$ . Давление паров над медью ничтожно, давление  $133,322 \text{ Н/м}^2$  (т.е. 1 мм рт. ст.) достигается лишь при  $1628^\circ\text{C}$ . Медь диамагнитна; атомная магнитная восприимчивость  $5,27 \cdot 10^{-6}$ . Твердость меди по Бринеллю  $350 \text{ МН/м}^2$  (т.е.  $35 \text{ кгс/мм}^2$ ); предел прочности при растяжении  $220 \text{ МН/м}^2$  (т.е.  $22 \text{ кгс/мм}^2$ ); относительное удлинение 60%, модуль упругости  $132 \cdot 10^3 \text{ МН/м}^2$  (т.е.  $13,2 \cdot 10^3 \text{ кгс/мм}^2$ ). Путем наклепа предел прочности может быть повышен до  $400 \dots 450 \text{ МН/м}^2$ , при этом удлинение уменьшается до 2%, а

электропроводность уменьшается на 1...3% . Отжиг наклепанной меди следует проводить при 600...700°C. Небольшие примеси Вi (тысячные доли %) и Pb (сотые доли %) делают медь красноломкой, а примесь S вызывает хрупкость на холоде.

*Химические свойства меди.* По химическим свойствам медь занимает промежуточное положение между элементами первой триады VIII группы и щелочными элементами I группы системы Менделеева. Медь, как и Fe, Co, Ni, склонна к комплексообразованию, дает окрашенные соединения, нерастворимые сульфиды и т. д. Сходство с щелочными металлами незначительно. Так, медь образует ряд одновалентных соединений, однако для нее более характерно 2-валентное состояние. Соли одновалентной меди в воде практически нерастворимы и легко окисляются до соединений 2-валентной меди; соли 2-валентной меди, напротив, хорошо растворимы в воде и в разбавленных растворах полностью диссоциированы. Гидратированные ионы  $\text{Cu}^{2+}$  окрашены в голубой цвет. Известны также соединения, в которых медь 3-валентна. Так, действием пероксида натрия на раствор куприта натрия  $\text{Na}_2\text{CuO}_2$  получен оксид  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  – красный порошок, начинающий отдавать кислород уже при 100 °C.  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  – сильный окислитель (например, выделяет хлор из соляной кислоты).

Химическая активность меди невелика. Компактный металл при температурах ниже 185°C с сухим воздухом и кислородом не взаимодействует. В присутствии влаги и  $\text{CO}_2$  на поверхности меди образуется зеленая пленка основного карбоната. При нагревании меди на воздухе идет поверхностное окисление; ниже 375°C образуется  $\text{CuO}$ , а в интервале 375...1100°C при неполном окислении на поверхности меди образуется двухслойная окалина, в поверхностном слое которой находится  $\text{CuO}$ , а во внутреннем –  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Влажный хлор взаимодействует с медью уже при обычной температуре, образуя хлорид  $\text{CuCl}_2$ , хорошо растворимый в воде. Медь легко соединяется и с другими галогенами. Особое сродство проявляет медь к сере и селену; так, она горит в парах серы. С водородом, азотом и углеродом медь не реагирует даже при высоких температурах. Растворимость водорода в твердой меди незначительна и при 400°C составляет 0,06 мг в 100 г меди. Водород и другие горючие газы ( $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ), действуя при высокой температуре на слитки меди, содержащие  $\text{Cu}_2\text{O}$ , восстанавливают ее до металла с образованием  $\text{CO}_2$  и водяного пара. Эти продукты, будучи нерастворимыми в меди, выделяются из нее, вызывая появление трещин, что резко ухудшает ее механические свойства.

При пропускании  $\text{NH}_3$  над раскаленной медью образуется  $\text{Cu}_3\text{N}$ . Уже при температуре каления медь подвергается воздействию оксидов азота, а именно  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  (с образованием  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) и  $\text{NO}_2$  (с образованием  $\text{CuO}$ ). Карбиды  $\text{Cu}_2\text{C}_2$  и  $\text{CuC}_2$  могут быть получены действием ацетилена на аммиачные растворы солей меди. Нормальный электродный потенциал

меди для реакции  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  равен +0,337 В, а для реакции  $\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$  равен +0,52 В. Таким образом, медь вытесняется из своих солей более электроотрицательными элементами (в промышленности используется железо) и не растворяется в кислотах-неокислителях. В азотной кислоте медь растворяется с образованием  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  и оксидов азота, в горячей концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – с образованием  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{SO}_2$ , в нагретой разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – при продувании через раствор воздуха. Все соли меди ядовиты.

Медь в двух- и одновалентном состоянии образует многочисленные весьма устойчивые комплексные соединения. Примеры комплексных соединений одновалентной меди:  $(\text{NH}_4)_2\text{CuBr}_3$ ;  $\text{K}_3\text{Cu}(\text{CN})_4$  – комплексы типа двойных солей;  $[\text{Cu}\{\text{SC}(\text{NH}_2)\}_2]\text{Cl}$  и другие. Примеры комплексных соединений 2-валентной меди:  $\text{CsCuCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CuCl}_4$  – типа двойных солей. Важное промышленное значение имеют аммиачные комплексные соединения меди:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$ .

*Получение меди.* Медные руды характеризуются невысоким содержанием меди. Поэтому перед плавкой тонкоизмельченную руду подвергают механическому обогащению; при этом ценные минералы отделяются от основной массы пустой породы; в результате получают ряд товарных концентратов (например, медный, цинковый, пиритный) и отвалы хвосты.

В мировой практике 80% меди извлекают из концентратов пирометаллургическими методами, основанными на расплавлении всей массы материала. В процессе плавки, вследствие большего сродства меди к сере, а компонентов пустой породы и железа к кислороду, медь концентрируется в сульфидном расплаве (штейне), а оксиды образуют шлак. Штейн отделяют от шлака отстаиванием.

На большинстве современных заводов плавку ведут в отражательных или в электрических печах. В отражательных печах рабочее пространство вытянуто в горизонтальном направлении; площадь пода  $300 \text{ м}^2$  и более (30 м х 10 м); необходимое для плавления тепло получают сжиганием углеродистого топлива (природный газ, мазут) в газовом пространстве над поверхностью ванны. В электрических печах тепло получают пропусканием через расплавленный шлак электрического тока (ток подводится к шлаку через погруженные в него графитовые электроды).

Однако и отражательная, и электрическая плавки, основанные на внешних источниках теплоты, – процессы несовершенные. Сульфиды, составляющие основную массу медных концентратов, обладают высокой теплотворной способностью. Поэтому все больше внедряются методы плавки, в которых используется теплота сжигания сульфидов (окислитель – подогретый воздух, воздух, обогащенный кислородом, или технический кислород). Мелкие, предварительно высушенные сульфидные

концентраты вдувают струей кислорода или воздуха в раскаленную до высокой температуры печь. Частицы горят во взвешенном состоянии (кислородно-взвешенная плавка).

Богатые кусковые сульфидные руды (2...3% Cu) с высоким содержанием серы (35...42% S) в ряде случаев непосредственно направляются на плавку в шахтных печах (печи с вертикально расположенным рабочим пространством). В одной из разновидностей шахтной плавки (медно-серная плавка) в шихту добавляют мелкий кокс, восстанавливающий в верхних горизонтах печи  $\text{SO}_2$  до элементарной серы. Медь в этом процессе также концентрируется в штейне.

Получающийся при плавке жидкий штейн (в основном  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$ ) заливают в конвертер – цилиндрический резервуар из листовой стали, выложенный изнутри магнезитовым кирпичом, снабженный боковым рядом фурм для вдувания воздуха и устройством для поворачивания вокруг оси. Через слой штейна продувают сжатый воздух. Конвертирование штейнов протекает в две стадии. Сначала окисляется сульфид железа, и для связывания оксидов железа в конвертер добавляют кварц; образуется конвертерный шлак. Затем окисляется сульфид меди с образованием металлической меди и  $\text{SO}_2$ . Эту черновую медь разливают в формы. Слитки (а иногда непосредственно расплавленную черновую медь) с целью извлечения ценных спутников (Au, Ag, Se, Fe, Bi и других) и удаления вредных примесей направляют на огневое рафинирование. Оно основано на большем, чем у меди, сродстве металлов-примесей к кислороду: Fe, Zn, Co и частично Ni и другие в виде оксидов переходят в шлак, а сера (в виде  $\text{SO}_2$ ) удаляется с газами. После удаления шлака медь для восстановления растворенной в ней  $\text{Cu}_2\text{O}$  "дразнят", погружая в жидкий металл концы сырых березовых или сосновых бревен, после чего отливают его в плоские формы. Для электролитического рафинирования эти слитки подвешивают в ванне с раствором  $\text{CuSO}_4$ , подкисленным  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Они служат анодами. При пропускании тока аноды растворяются, а чистая медь отлагается на катодах – тонких медных листах, также получаемых электролизом в специальных матричных ваннах. Для выделения плотных гладких осадков в электролит вводят поверхностно-активные добавки (столярный клей, тиомочевину и другие). Полученную катодную медь промывают водой и переплавляют. Благородные металлы, Se, Te и другие ценные спутники меди концентрируются в анодном шламе, из которого их извлекают специальной переработкой. Никель концентрируется в электролите; выводя часть растворов на упаривание и кристаллизацию, можно получить Ni в виде никелевого купороса.

Наряду с пирометаллургическими применяют также гидрометаллургические методы получения меди (преимущественно из бедных окисленных и самородных руд). Эти методы основаны на избирательном растворении медьсодержащих минералов, обычно в слабых растворах

$\text{H}_2\text{SO}_4$  или аммиака. Из раствора медь либо осаждают железом, либо выделяют электролизом с нерастворимыми анодами. Весьма перспективны применительно к смешанным рудам комбинированные гидрофлотационные методы, при которых кислородные соединения меди растворяются в сернокислых растворах, а сульфиды выделяются флотацией. Получают распространение и автоклавные гидрометаллургические процессы, идущие при повышенных температурах и давлении.

*Применение меди.* Большая роль меди в технике обусловлена рядом ее ценных свойств и прежде всего высокой электропроводностью, пластичностью, теплопроводностью. Благодаря этим свойствам медь – основной материал для проводов; свыше 50% добываемой меди применяют в электротехнической промышленности. Все примеси понижают электропроводность меди, а потому в электротехнике используют металл высших сортов, содержащий не менее 99,9% Cu. Высокие теплопроводность и сопротивление коррозии позволяют изготавливать из меди ответственные детали теплообменников, холодильников, вакуумных аппаратов и т. п.

Около 30...40% меди используют в виде различных сплавов, среди которых наибольшее значение имеют латуни (от 0 до 50% Zn) и различные виды бронз: оловянные, алюминиевые, свинцовые, бериллиевые и т. д.

Кроме нужд тяжелой промышленности, связи, транспорта, некоторое количество меди (главным образом в виде солей) потребляется для приготовления минеральных пигментов, борьбы с вредителями и болезнями растений, в качестве микроудобрений, катализаторов окислительных процессов, а также в кожевенной и меховой промышленности и при производстве искусственного шелка.

Медь как художественный материал используется с медного века (украшения, скульптура, утварь, посуда). Кованые и литые изделия из меди и сплавов украшаются чеканкой, гравировкой и тиснением. Легкость обработки меди (обусловленная ее мягкостью) позволяет мастерам добиваться разнообразия фактур, тщательности проработки деталей, тонкой моделировки формы. Изделия из меди отличаются красотой золотистых или красноватых тонов, а также свойством обретать блеск при шлифовке. Медь нередко золотят, патинируют, тонируют, украшают эмалью. С пятнадцатого века медь применяется также для изготовления печатных форм.

*Медь в организме.* Медь – необходимый для растений и животных микроэлемент. Основная биохимическая функция меди – участие в ферментативных реакциях в качестве активатора или в составе медьсодержащих ферментов. Количество меди в растениях колеблется от 0,0001 до 0,05% (на сухое вещество) и зависит от вида растения и содержания меди в почве. В растениях медь входит в состав ферментов-оксидаз и белка пластоцианина. В оптимальных концентрациях медь



повышает холодостойкость растений, способствует их росту и развитию. Среди животных наиболее богаты медью некоторые беспозвоночные (у моллюсков и ракообразных в гемоцианине содержится 0,15...0,26% меди).

Поступая с пищей, медь всасывается в кишечнике, связывается с белком сыворотки крови – альбумином, затем поглощается печенью, откуда в составе белка церулоплазмينا возвращается в кровь и доставляется к органам и тканям.

Содержание меди у человека колеблется (на 100 г сухой массы) от 5 мг в печени до 0,7 мг в костях, в жидкостях тела – от 100 мкг (на 100 мл) в крови до 10 мкг в спинномозговой жидкости; всего меди в организме взрослого человека около 100 мг. Медь входит в состав ряда ферментов (например, тирозиназы, цитохромоксидазы), стимулирует кроветворную функцию костного мозга. Малые дозы меди влияют на обмен углеводов (снижение содержания сахара в крови), минеральных веществ (уменьшение в крови количества фосфора) и других. Увеличение содержания меди в крови приводит к превращению минеральных соединений железа в органические, стимулирует использование накопленного в печени железа при синтезе гемоглобина.

При недостатке меди злаковые растения поражаются так называемой болезнью обработки, плодовые – экзантемой. У животных уменьшаются всасывание и использование железа, что приводит к анемии, сопровождающейся поносом и истощением. Применяются медные микроудобрения и подкормка животных солями меди.

Отравление медью приводит к анемии, заболеванию печени, болезни Вильсона. У человека отравление возникает редко благодаря тонким механизмам всасывания и выведения меди. Однако в больших дозах медь вызывает рвоту; при всасывании меди может наступить общее отравление (понос, ослабление дыхания и сердечной деятельности, удушье, коматозное состояние).

В медицине сульфат меди применяют как антисептическое и вяжущее средство в виде глазных капель при конъюнктивитах и глазных карандашей для лечения трахомы. Раствор сульфата меди используют также при ожогах кожи фосфором. Иногда сульфат меди применяют как рвотное средство. Нитрат меди употребляют в виде глазной мази при трахоме и конъюнктивитах.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

### ХАРАКТЕРИСТИКА КАДМИЯ КАК ХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Ниже приведена характеристика кадмия по данным сайта <http://www.bizinfo.otrok.ru>.

В таблице Менделеева кадмий имеет обозначение Cd (Cadmium) и обладает следующими характеристиками:

Атомный номер.....	48
Атомная масса.....	112,41
Плотность, кг/м <sup>3</sup> .....	8650
Температура плавления, °С.....	320,9
Температура кипения, °С.....	767
Теплоемкость, кДж/(кг·°С).....	0,23
Электроотрицательность.....	1,7
Ковалентный радиус, Å.....	1,48
1-й ионизационный потенциал, эВ.....	8,99

*Специальная характеристика элемента.* Кадмий (Cadmium), Cd, химический элемент II группы Периодической системы Менделеева; атомный номер 48, атомная масса 112,40; белый, блестящий, тяжелый, мягкий, тягучий металл. Элемент состоит из смеси 8 стабильных изотопов с массовыми числами: 106 (1,215%), 108 (0,875%), 110 (12,39%), 111 (12,75%), 112 (24,07%), 113 (12,26%), 114 (28,86%), 116 (7,58%).

*Историческая справка.* В 1817 году немецкий химик Ф. Штроемейер при ревизии одной из аптек обнаружил, что имевшийся там карбонат цинка содержит примесь неизвестного металла, который осаждается в виде желтого сульфида сероводородом из кислого раствора. Штроемейер назвал открытый им металл кадмием (от греч. kadmeia – нечистый оксид цинка, также цинковая руда). Независимо от него немецкие ученые К. Герман, К. Карстен и В. Мейснер в 1818 году открыли кадмий в силезских цинковых рудах.

*Распространение кадмия в природе.* Кадмий – редкий и рассеянный элемент с кларком литосферы  $1,3 \cdot 10^{-5}\%$  по массе. Для кадмия характерны миграция в горячих подземных водах вместе с цинком и другими халькофильными элементами и концентрация в гидротермальных месторождениях. Минерал сфалерит ZnS местами содержит до 0,5...1% Cd, максимально до 5%. Реже встречается гринокит CdS. Концентрируется кадмий в морских осадочных породах – сланцах (Мансфельд, Германия), в песчаниках, в которых он также связан с цинком и другими халькофильными элементами. В биосфере известны три очень редких самостоятельных минерала кадмия – карбонат CdCO<sub>3</sub> (ставит), оксид CdO (монтепонит) и селенид CdSe.

*Физические свойства кадмия.* Кристаллическая решетка кадмия гексагональная,  $a = 2,97311 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,60694 \text{ \AA}$  (при  $25^\circ\text{C}$ ); атомный радиус  $1,56 \text{ \AA}$ ; ионный радиус  $\text{Cd}^{2+}$   $1,03 \text{ \AA}$ . Плотность  $8,65 \text{ г/см}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ ),  $T_{\text{пл}}$  равна  $320,9^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{кип}}$   $767^\circ\text{C}$ , коэффициент термического расширения при  $25^\circ\text{C}$   $29,8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/град}$ ; теплопроводность (при  $0^\circ\text{C}$ )  $97,55 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$  или  $0,233 \text{ кал/(см}\cdot\text{сек}\cdot^\circ\text{C)}$ ; удельная теплоемкость (при  $25^\circ\text{C}$ )  $225,02 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$  или  $0,055 \text{ кал/(г}\cdot^\circ\text{C)}$ ; удельное электросопротивление (при  $20^\circ\text{C}$ ) равно  $7,4 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$  ( $7,4 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ); температурный коэффициент электросопротивления  $4,3 \cdot 10^{-3}$  ( $0 \dots 100^\circ\text{C}$ ). Предел прочности при растяжении  $64 \text{ МПа}$  ( $6,4 \text{ кгс/мм}^2$ ), относительное удлинение  $20\%$ , твердость по Бринеллю  $160 \text{ МПа}$  ( $16 \text{ кгс/мм}^2$ ).

*Химические свойства кадмия.* В соответствии с внешней электронной конфигурацией атома  $4d^{10}5s^2$  валентность кадмия в соединениях равна 2. На воздухе кадмий тускнеет, покрываясь тонкой пленкой оксида  $\text{CdO}$ , которая защищает металл от дальнейшего окисления. При сильном нагревании на воздухе кадмий сгорает в оксид  $\text{CdO}$  – кристаллический порошок от светло-коричневого до темно-бурого цвета, плотность  $8,15 \text{ г/см}^3$ ; при  $700^\circ\text{C}$   $\text{CdO}$  возгоняется не плавясь. Кадмий непосредственно соединяется с галогенами; эти соединения бесцветны;  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$  и  $\text{CdI}_2$  очень легко растворимы в воде (около 1 части безводной соли в 1 части воды при  $20^\circ\text{C}$ ),  $\text{CdF}_2$  растворим труднее (1 часть в 25 частях воды). С серой кадмий образует сульфид  $\text{CdS}$  от лимонно-желтого до оранжево-красного цвета, нерастворимый в воде и разбавленных кислотах. Кадмий легко растворяется в азотной кислоте с выделением оксидов азота и образованием нитрата, который дает гидрат  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Из соляной кислоты и разбавленной серной кислоты кадмий медленно выделяет водород, при выпаривании растворов из них кристаллизуются гидраты хлорида  $2\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и сульфата  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Растворы солей кадмия имеют кислую реакцию вследствие гидролиза; едкие щелочи осаждают из них белый гидрооксид  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , нерастворимый в избытке реактива; впрочем, при действии концентрированных растворов щелочи на  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  были получены гидрооксокадмиаты, например  $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_2]$ . Катион  $\text{Cd}^{2+}$  легко образует комплексные ионы с аммиаком  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и с цианом  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  и  $[\text{Cd}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Известны многочисленные основные, двойные и комплексные соли кадмия. Соединения кадмия ядовиты; особенно опасно вдыхание паров его оксида.

*Получение кадмия.* Кадмий получают из побочных продуктов переработки цинковых, свинцово-цинковых и медно-цинковых руд. Эти продукты (содержащие  $0,2 \dots 7\%$  кадмия) обрабатывают разбавленной серной кислотой, которая растворяет оксиды кадмия и цинка. Из раствора осаждают кадмий цинковой пылью; губчатый остаток (смесь кадмия и цинка) растворяют в разбавленной серной кислоте и выделяют кадмий

электролизом этого раствора. Электролитический кадмий переплавляют под слоем едкого натра и отливают в палочки; чистота металла – не менее 99,98%.

*Применение кадмия.* Металлический кадмий применяют в ядерных реакторах, для антикоррозионных и декоративных покрытий, в аккумуляторах. Кадмий служит основой некоторых подшипниковых сплавов, входит в состав сплавов меди и легкоплавких сплавов (например, сплав Вуда). Легкоплавкие сплавы применяют для спайки стекла с металлом, в автоматических огнетушителях, для тонких и сложных отливок в гипсовых формах и других. Сульфид кадмия (кадмиевая желтая краска) – для живописи. Сульфат и амальгама кадмия используются в нормальном элементе Вестона.

*Кадмий в организме.* Содержание кадмия в растениях составляет  $10^{-4}\%$  (на сухое вещество); у некоторых животных (губок, кишечнополостных, червей, иглокожих и оболочников) –  $4 \cdot 10^{-5} \dots 3 \cdot 10^{-3}\%$  сухого вещества. Обнаружен у всех позвоночных животных. Наиболее богата кадмием печень. Кадмий влияет на углеводный обмен, на синтез в печени гиппуровой кислоты, на активность некоторых ферментов.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 3

### ХАРАКТЕРИСТИКА БЕРИЛЛИЯ КАК ХИМИЧЕСКОГО ЭЛЕМЕНТА

Ниже приведена характеристика бериллия по данным сайта <http://www.bizinfo.otrok.ru>.

В таблице Менделеева бериллий имеет обозначение Be (Beryllium) и обладает следующими характеристиками:

Атомный номер.....	4
Атомная масса.....	9,0122
Плотность, кг/м <sup>3</sup> .....	1850
Температура плавления, °С.....	1285
Температура кипения, °С.....	2470
Теплоемкость, кДж/(кг·°С).....	1,884
Электроотрицательность.....	1,5
Ковалентный радиус, Å.....	0,90
1-й ионизационный потенциал, эВ.....	9,32

Бериллий (лат. Beryllium), Be – химический элемент II группы Периодической системы Менделеева, атомный номер 4, атомная масса 9,0122; легкий светло-серый металл. Имеет один стабильный изотоп <sup>9</sup>Be.

*Историческая справка.* Открыт в 1798 году в виде оксида BeO, выделенного из минерала берилла Л. Вокленом. Металлический бериллий впервые получили в 1828 году Ф. Велер и А. Бюсси независимо друг от друга. Так как некоторые соли бериллия сладкого вкуса, его вначале называли "глюциний" (от греч. glykys – сладкий) или "глиций". Название Glicinium (знак Gl) употребляется (наряду с бериллием) только во Франции. Применение бериллия началось в 40-х годах XX века, хотя его ценные свойства как компонента сплавов были обнаружены еще ранее, а замечательные ядерные – в начале 30-х годов XX века.

*Распространение бериллия в природе.* Бериллий – редкий элемент, среднее содержание его в земной коре  $6 \cdot 10^{-4}\%$  по массе. Бериллий – типичный литофильный элемент, характерный для кислых, субщелочных и щелочных магм. Известно около 40 минералов бериллия. Из них наибольшее практическое значение имеет берилл. Перспективны и частично используются фенакит, гельвин, хризоберилл, берtrandит.

*Физические свойства бериллия.* Кристаллическая решетка бериллия – гексагональная плотноупакованная с периодами  $a=2,855\text{Å}$  и  $c = 3,5840\text{Å}$ . Бериллий легче алюминия, его плотность 1847,7 кг/м<sup>3</sup> (у Al около 2700 кг/м<sup>3</sup>),  $T_{\text{пл}} = 1285^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{кип}} = 2470^{\circ}\text{C}$ .

Бериллий обладает наиболее высокой из всех металлов теплоемкостью, 1,80 кДж/(кг·К) или 0,43 ккал/(кг·°С), высокой теплопроводностью, 178 Вт/(м·К) или 0,45 кал/(см·с·°С) при 50°С, низким электросопротивлением, 3,6...4,5 мкОм·см при 20°С; коэффициент

линейного расширения  $10,3...131 \text{ град}^{-1}(25...100^{\circ}\text{C})$ . Эти свойства зависят от качества и структуры металла и заметно меняются с температурой. Модуль продольной упругости (модуль Юнга) 300 ГПа. Механические свойства бериллия зависят от чистоты металла, величины зерна и текстуры, определяемой характером обработки. Предел прочности при растяжении – 200...550 МПа, удлинение – 0,2...2% . Обработка давлением приводит к определенной ориентации кристаллов бериллия, возникает анизотропия, становится возможным улучшение свойств. Предел прочности в направлении вытяжки доходит до 400...800 МПа, предел текучести до 250...600 МПа, а относительное удлинение до 4...12%. Механические свойства в направлении, перпендикулярном вытяжке, почти не меняются. Бериллий – хрупкий металл; его ударная вязкость 10...50 кДж/м<sup>2</sup>. Температура перехода бериллия из хрупкого в пластическое состояние равна 200...400°C.

*Химические свойства бериллия.* В химических соединениях бериллий 2-валентен (конфигурация внешних электронов  $2s^2$ ). Бериллий обладает высокой химической активностью, но компактный металл устойчив на воздухе благодаря образованию тонкой и прочной пленки оксида BeO. При нагревании выше 800°C быстро окисляется. С водой до 100°C бериллий практически не взаимодействует. Легко растворяется в плавиковой, соляной, разбавленной серной кислотах, слабо реагирует с концентрированной серной и разбавленной азотной кислотами и не реагирует с концентрированной азотной. Растворяется в водных растворах щелочей, образуя соли бериллаты, например  $\text{Na}_2\text{BeO}_2$ . При комнатной температуре реагирует с фтором, а при повышенных – с другими галогенами и сероводородом. Взаимодействует с азотом при температуре выше 650°C с образованием нитрида  $\text{Be}_3\text{N}_2$  и при температуре выше 1200°C с углеродом, образуя карбид  $\text{Be}_2\text{C}$ . С водородом практически не реагирует во всем диапазоне температур. Гидрид бериллия получен при разложении бериллийорганических соединений и устойчив до 240°C.

При высоких температурах бериллий взаимодействует с большинством металлов, образуя бериллиды; с алюминием и кремнием дает эвтектические сплавы. Растворимость примесных элементов в бериллии чрезвычайно мала. Мелкодисперсный порошок бериллия сгорает в парах серы, селена, теллура. Расплавленный бериллий взаимодействует с большинством оксидов, нитридов, сульфидов и карбидов. Единственно пригодным материалом тиглей для плавки бериллия служит оксид бериллия.

Гидрооксид  $\text{Be}(\text{OH})_2$  – слабое основание с амфотерными свойствами. Соли бериллия сильно гигроскопичны и за небольшим исключением (фосфат, карбонат) хорошо растворимы в воде, их водные растворы вследствие гидролиза имеют кислую реакцию. Фторид  $\text{BeF}_2$  с фторидами щелочных металлов и аммония образует фторбериллаты, например

$\text{Na}_2\text{BeF}_4$ , имеющие большое промышленное значение. Известен ряд сложных бериллийорганических соединений, гидролиз и окисление некоторых из них протекают со взрывом.

*Получение бериллия.* В промышленности металлический бериллий и его соединения получают переработкой берилла в гидроксид  $\text{Be}(\text{OH})_2$  или сульфат  $\text{BeSO}_4$ . По одному из способов измельченный берилл спекают с  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , образующиеся фторбериллаты натрия  $\text{Na}_2\text{BeF}_4$  и  $\text{NaBeF}_3$  выщелачивают из смеси водой; при добавлении к этому раствору  $\text{NaOH}$  в осадок выпадает  $\text{Be}(\text{OH})_2$ . По другому способу берилл спекают с известью или мелом, спек обрабатывают серной кислотой; образующийся  $\text{BeSO}_4$  выщелачивают водой и осаждают аммиаком  $\text{Be}(\text{OH})_2$ . Более полная очистка достигается многократной кристаллизацией  $\text{BeSO}_4$ , из которого прокаливанием получают  $\text{BeO}$ . Известно также вскрытие берилла хлорированием или действием фосгена. Дальнейшая обработка ведется с целью получения  $\text{BeF}_2$  или  $\text{BeCl}_2$ .

Металлический бериллий получают восстановлением  $\text{BeF}_2$  магнием при  $900\ldots 1300^\circ\text{C}$  или электролизом  $\text{BeCl}_2$  в смеси с  $\text{NaCl}$  при  $350^\circ\text{C}$ .

Полученный металл переплавляют в вакууме. Металл высокой чистоты получают дистилляцией в вакууме, а в небольших количествах – зонной плавкой; применяют также электролитическое рафинирование.

Из-за трудностей получения качественных отливок заготовки для изделий из бериллия готовят методами порошковой металлургии. Бериллий измельчают в порошок и подвергают горячему прессованию в вакууме при  $1140\ldots 1180^\circ\text{C}$ . Прутки, трубы и другие профили получают выдавливанием при  $800\ldots 1050^\circ\text{C}$  (горячее выдавливание) или при  $400\ldots 500^\circ\text{C}$  (теплое выдавливание). Листы из бериллия получают прокаткой горячепрессованных заготовок или выдавленных полос при  $760\ldots 840^\circ\text{C}$ . Применяют и другие виды обработки – ковку, штамповку, волочение. При механической обработке бериллия пользуются твердосплавным инструментом.

*Применение бериллия.* Сочетание малой атомной массы, малого сечения захвата тепловых нейтронов и удовлетворительной стойкости в условиях радиации делает бериллий одним из лучших материалов для изготовления замедлителей и отражателей нейтронов в атомных реакторах. В бериллии выгодно сочетаются малая плотность, высокий модуль упругости, прочность, теплопроводность. По удельной прочности бериллий превосходит все металлы. Благодаря этому в конце 50-х – начале 60-х годов бериллий стали применять в авиационной, ракетной и космической технике и гироскопостроении. Однако высокая хрупкость бериллия при комнатной температуре – главное препятствие к его широкому использованию как конструкционного материала. Бериллий входит в состав сплавов на основе  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Cu}$  и других цветных металлов.

Некоторые бериллиды тугоплавких металлов рассматриваются как перспективные конструкционные материалы в авиа- и ракетостроении. Бериллий применяется также для поверхностной бериллизации стали. Из бериллия изготавливают окна рентгеновских трубок, используя его высокую проницаемость для рентгеновских лучей (в 17 раз большую, чем у алюминия). Бериллий применяется в нейтронных источниках на основе радия, полония, актиния, плутония, так как он обладает свойством интенсивного излучения нейтронов при бомбардировке  $\alpha$ -частицами. Бериллий и некоторые его соединения рассматриваются как перспективное твердое ракетное топливо с наиболее высокими удельными импульсами.

Широкое производство чистого бериллия началось после Второй мировой войны. Переработка бериллия осложняется высокой токсичностью летучих соединений и пыли, содержащей бериллий, поэтому при работе с бериллием и его соединениями нужны специальные меры защиты.

*Бериллий в организме.* Бериллий присутствует в тканях многих растений и животных. Содержание бериллия в почвах колеблется от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-3}\%$ , в золе растений около  $2 \cdot 10^{-4}\%$ . У животных бериллий распределяется во всех органах и тканях; в золе костей содержится от  $5 \cdot 10^{-4}$  до  $7 \cdot 10^{-3}\%$  бериллия. Около 50% усвоенного животным бериллия выделяется с мочой, около 30% поглощается костями, 8% обнаружено в печени и почках. Биологическое значение бериллия мало выяснено; оно определяется участием бериллия в обмене Mg и P в костной ткани. При избытке в рационе бериллия, по-видимому, происходит связывание в кишечнике ионов фосфорной кислоты в неусвояемый фосфат бериллия. Активность некоторых ферментов (щелочной фосфатазы, аденозинтрифосфатазы) тормозится малыми концентрациями бериллия. Под влиянием бериллия при недостатке фосфора развивается не излечиваемый витамином D бериллиевый рахит, встречаемый у животных в биогеохимических провинциях, богатых бериллием.



## ПРИЛОЖЕНИЕ 4

### ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕДИ, КАДМИЯ И СОПУТСТВУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ

Ниже приведены предельно допустимые концентрации (ПДК) веществ с использованием данных, опубликованных на сайте <http://www.vozdyx.ru/>, который поддерживается фирмой АЭРОЛАЙФ.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) – норматив, количество вредного вещества, практически не влияющего на здоровье человека и не вызывающего неблагоприятных последствий у его потомства.

Вещество	ПДК максимальная разовая, мг/м <sup>3</sup>	ПДК среднесуточная, мг/м <sup>3</sup>
Кадмия нитрат (в пересчете на кадмий)	0,0003	-
Меди оксид (в пересчете на медь)	-	0,002
Меди сульфат (в пересчете на медь)	0,003	0,004
Меди хлорид (в пересчете на медь)	-	0,002
Сажа	0,15	0,05
Свинец и его неорганические соединения (в пересчете на свинец)	0,001	0,0003
Пыль неорганическая, содержащая 70...20% SiO <sub>2</sub> (шамот, цемент и др.)	0,3	0,1
Пыль неорганическая, содержащая более 70% SiO <sub>2</sub> (динас и др.)	0,15	0,05
Пыль неорганическая, содержащая менее 20% SiO <sub>2</sub> (доломит и др.)	0,5	0,15

## ПРИЛОЖЕНИЕ 5

### ВЛИЯНИЕ МЕДИ НА ЭКОЛОГИЧЕСКУЮ ОБСТАНОВКУ

Ниже приведены данные сайта <http://niigigep.narod.ru>, который поддерживается ООО "Научно-исследовательский институт геологических и геоэкологических проблем" (ООО НИИГиГЭП).

Медь входит в состав ферментов (цитохром-С-оксидаза, лизин-2-монооксидаза, тирозин-3-монооксидаза, аскорбонидаза и др.). Она оказывает на организм многогранное действие: влияет на рост, развитие, воспроизводство, гемоглобинообразование и на активность лейкоцитов. Является переносчиком кислорода при образовании пигментов (Г. Пакенгопф, 1993). В регионах с недостатком меди в почве отмечается анемия сельскохозяйственных животных. Дефицит меди приводит к разупорядочению соединительной ткани кровеносных сосудов вследствие блокирования связей между коллагеном и эластином у свиней, индюков (S. Vanhooser, 1994).

На эффективную токсичную концентрацию меди влияют рН и жесткость воды, образование нетоксичных комплексов с гуминовыми, фульвиновыми кислотами. Избыток меди у животных вызывает поражение печени и развитие желтухи, у человека – острый панкреатит, язву двенадцатиперстной кишки, бронхиальную астму, гиперкупремию и др. Токсичность меди проявляется в способности её блокировать SH- группы белков, в особенности ферментов, повышать проницаемость мембраны митохондрий. Катионные формы ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuOH}^+$ ) существенно опаснее по сравнению с нейтрализованными и анионными формами. В мире годовой объем техногенных поступлений меди в окружающую природную среду составляет (в тыс. тонн): в атмосферу – 56, с отходами – 77, удобрениями – 94. Считается, что пороговое значение для Cu в почве (100 мг/кг) уже давно превышено во многих районах мира. Основными мероприятиями по снижению перехода по трофическим цепям являются внесение извести, торфа, иногда требуется удаление верхнего почвенного слоя.

*ПДК меди в воде.* Установлена норма ПДК на уровне 1 мг/л для следующих видов воды:

- централизованных источников водоснабжения;
- расфасованной в емкости, 1-я категория;
- расфасованной в емкости, высшая категория.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 6

### ВЛИЯНИЕ КАДМИЯ НА ЭКОЛОГИЧЕСКУЮ ОБСТАНОВКУ

Ниже приведены данные сайта <http://niigigep.narod.ru>, который поддерживается ООО "Научно-исследовательский институт геологических и геоэкологических проблем" (ООО НИИГиГЭП).

Из окружающей природной среды по пищевым цепям человек получает ежедневно до 0,2 мг кадмия.

В малых количествах кадмий способен стимулировать остроту зрения, активизировать сердечно-сосудистую деятельность, регулировать содержание сахара в крови.

Однако незначительное повышение уровня кадмия в крови отрицательно сказывается на деятельности головного мозга. Кадмий накапливается в почках, участвует в нескольких ферментативных реакциях. Кадмий является антагонистом цинка, селена (Zhang Y., Xiao H., 1998), способствует также нарушению обмена железа в организме животных. Кадмий вызывает геморрагический некроз семенников (Л. Р. Ноздрюхина, 1977), повышает кровяное давление и играет значительную роль в возникновении и развитии инсультов и онкологических заболеваний (Н.Ф.Сидоров, 1995). Наиболее часто отмечается канцерогенная роль кадмия в формировании опухолей предстательной железы (В.В.Быстрых, 1999). Механизм действия кадмия и лантана проявляется в связывании с отрицательно заряженными группами мембран и модификации заряда на их поверхности. Это приводит к изменению микровязкости мембраны (О.И.Лебедь, 1998). Токсичность кадмия необычна, она связана с металлотионеином – белком, синтезированным в печени.

Неорганический кадмий не вызывает острых поражений почек, эффект его действия на почки связан с накоплением металлотионеин-связанного кадмия. При достижении критической концентрации металлотионеинсвязанного кадмия клетка погибает (J.R.Glaister, 1986). Специфическое заболевание, вызванное кадмиевым отравлением, под названием "итай-итай" было выявлено в Японии. Клиника такого заболевания проявляется в нарушении различных функций организма в результате остеопороза. При этом развивается сильная хрупкость костей.

Служба здравоохранения США сообщает, что обнаруживается зависимость между содержанием кадмия в организме и частотой смертельных случаев от сердечно-сосудистых заболеваний. Установлено, что токсический эффект от кадмия у человека и животных возникает при его содержании в почве в количестве 3 мг/кг и в биомассе растений не менее 0,4 мг/кг. В печени оленей содержание кадмия лучше коррелирует с

его содержанием в почве, чем в траве (Ganbey F., 1997). В отличие от других металлов переход кадмия в растительность мало зависит от pH почвы (Ge Y., Марри Р., Hendershot W.H., 2000). Как правило, увеличение уровня никеля и кадмия в почвах соответствует их уровню во внутренних органах и мышцах овец (Filipek B., 1997). Период полужизни кадмия в организме человека составляет 10 лет. В опыте на овцах (Min Han, 1994) при трехкратном введении хлорида кадмия отмечено, что его концентрация быстрее снижается в плазме, чем в крови. Витамин Е снижает токсическое действие кадмия на яичники и семенники, щитовидную и паращитовидную железы (В.А. Тутельян и др., 1987, Т.М. Капитонова, 1998).

#### Уровни ПДК кадмия в различных веществах

Вода централизованных источников водоснабжения, мг/л.....	0,001
Вода, расфасованная в емкости, 1-я категория, мг/л.....	0,001
Молоко, мг/л.....	0,03
Мясо, мг/кг.....	0,05
Хлеб и хлебобродуцкты, мг/кг .....	0,07

### ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КАДМИЯ С ОРГАНИЗМОМ ЧЕЛОВЕКА

Ниже приведены сведения об особенностях взаимодействия кадмия с организмом человека по данным сайта <http://base.safework.ru>

*Месторождения и использование.* Кадмий (Cd) во многом схож с цинком по своим химическим и физическим свойствам и встречается вместе с ним в природе. В минералах и рудах кадмий и цинк обычно присутствуют в соотношении от 1:100 до 1:1000.

Кадмий обладает высокой устойчивостью к коррозии и давно используется для гальванического покрытия других металлов, в основном стали и железа. Болты, гайки, крепежные и прочие детали самолетов и транспортных средств часто покрывают кадмием с целью защиты их от коррозии. Следует тем не менее отметить, что в настоящее время лишь 8% от всего очищенного кадмия используется для гальваностегии и противокоррозионных покрытий. Соединения кадмия (30% в развитых странах) используются в качестве красителей и стабилизаторов в пластмассах; кадмий включают также в состав некоторых сплавов (3%). Все шире применяется кадмий для производства батареек многоразового использования, например для мобильных телефонов (в 1994 году 55% всего кадмия было использовано именно в батарейках).

Кадмий встречается в различных неорганических солях. Прежде всего следует упомянуть стеарат кадмия, используемый в качестве термостабилизатора в поливинилхлоридных пластмассах (ПВХ). Сульфид кадмия и сульфоселенид кадмия применяются как соответственно желтый и красный красители в производстве пластмасс и красок. Сульфид кадмия употребляется также в фотоэлементах и солнечных батареях. Хлорид кадмия имеет широкий спектр применения: его применяют в качестве фунгицида, он является одним из ингредиентов гальванических растворов, его используют в пиротехнике (для цветowych эффектов), в лужении, в протравливании и крашении тканей. Он также используется в производстве некоторых типов фотопленки и специальных зеркал и покрытий для электронно-вакуумных трубок. Оксид кадмия применяется в гальваностегии, он же является одним из исходных компонентов для синтеза термостабилизаторов ПВХ, входит в состав серебряных сплавов, люминесцентных покрытий, полупроводников и глазурей для стекла и керамики.

Кадмий может представлять определенную экологическую опасность. Во многих странах были приняты законодательные акты, направленные на сокращение использования кадмия и, соответственно, его распространения в окружающей среде.

*Обмен веществ и накопление.* При нормальных условиях уровень поглощения кадмия в желудочно-кишечном тракте колеблется приблизительно от 2 до 6%. У некоторых лиц, обладающих пониженным запасом железа в организме (что определяется по низкой концентрации сывороточного ферритина), уровень поглощения кадмия может существенно превышать вышеприведенные показатели, доходя до 20% от поглощенной дозы кадмия. Значительные количества кадмия могут проникать в организм через легкие при вдыхании табачного дыма или при работе в условиях повышенной концентрации кадмиевой пыли в атмосфере. Уровень поглощения кадмиевой пыли через легкие, по различным оценкам, составляет от 20 до 50%. Проникший в организм через пищеварительный тракт или через легкие кадмий переносится в печень, где начинается синтез кадмийсвязывающего низкомолекулярного белка – металлотионеина.

От 80 до 90% общего количества кадмия в организме, по-видимому, находится в связанном с металлотионеином состоянии, что предотвращает токсичное действие свободных ионов кадмия. Судя по всему, небольшие количества связанного с металлотионеином кадмия постоянно транспортируются с кровью из печени в почки. Металлотионеин, связанный с кадмием, отфильтровывается через гломерулы в первичную мочу. Подобно другим белкам и аминокислотам с низкой молекулярной массой, металлотионеиново-кадмиевый комплекс впоследствии реабсорбируется из первичной мочи в проксимальные трубчатые клетки, где ферменты пищеварения разлагают поступившие белки на пептиды меньших размеров и аминокислоты. Свободные ионы кадмия появляются в клетках как результат разложения металлотионеина и инициируют новый синтез металлотионеина, связывающего кадмий и тем самым защищающего клетку от высокотоксичных свободных ионов кадмия. В случае, если трубчатые клетки обладают повышенной способностью к синтезу металлотионеина, могут возникать функциональные расстройства почек.

В почках и печени концентрация кадмия выше всего – именно в этих органах содержится около 50% всего кадмиевого пула организма. Концентрация кадмия в коре почек у здорового человека, не страдающего почечными заболеваниями кадмиевой этиологии, приблизительно в 15 раз выше, чем в печени. Кадмий очень медленно выводится из организма, поэтому наблюдается процесс его накопления, при котором концентрация кадмия увеличивается с возрастом и в зависимости от длительности контакта с соединениями кадмия. На основе сравнения концентраций кадмия в органах человеческого тела в различном возрасте было установлено, что биологический период полураспада кадмия в организме человека варьирует в пределах от 7 до 30 лет.

*Острые отравления.* Вдыхание кадмийсодержащих веществ в концентрациях, превышающих 1 мг в течение 8 ч либо в особо высоких концентрациях за меньшее время, может приводить к развитию химического пневмонита, а в особо серьезных случаях – к отеку легких. Как правило, симптомы проявляются через 1...8 ч после контакта с веществом. Они напоминают грипп и схожи с симптомами лихорадки, возникающей от вдыхания металлсодержащих паров. Более серьезные симптомы химического пневмонита и отека легких могут иметь латентный период длительностью до 24 часов. Через 4...7 дней иногда наступает летальный исход. Контакт с высокими концентрациями кадмия в воздухе (более 5 мг/м<sup>3</sup>) чаще всего происходит в помещениях, где производятся плавильные, сварочные и паяльные работы с кадмием. Потребление напитков, загрязненных кадмием в концентрациях свыше 15 мг Cd/л, приводит к возникновению симптомов пищевого отравления, таких как тошнота, рвота, боли в животе и иногда понос. В пищу кадмий может попасть через посуду, покрытую кадмийсодержащей эмалью, либо же из сварных швов в автоматах-дозаторах для продажи горячих и холодных напитков. У животных парентеральное введение кадмия в дозах, превышающих 2 мг Cd/кг живого веса, вызывает омертвление ткани семенников. У людей подобных эффектов не наблюдалось.

*Хронические отравления.* Хронические отравления кадмием наблюдаются при продолжительном профессиональном контакте с парами или пылью, содержащими оксиды и стеараты кадмия. Хроническое отравление кадмием может вызывать местные патологии дыхательного тракта, либо же поглощение кадмия организмом может вызывать системные изменения, в том числе почечные заболевания с протеинурией и анемией. Болезнь легких в форме эмфиземы является главным симптомом при контакте с воздухом, сильно насыщенным кадмием, тогда как почечные расстройства и недостаточность регулярно возникают при продолжительной работе в помещении с более низкой концентрацией кадмия в воздухе или при употреблении пищи, содержащей кадмий. Слабая гипохромовая анемия часто встречается у рабочих, имеющих дело с большими дозами кадмия. Она может возникать как в результате разрушения красных кровяных телец, так и по причине недостатка железа в организме. При контакте с высокими концентрациями кадмия наблюдается также пожелтение оснований зубов и потеря обоняния (анозмия).

Эмфизема легких является вероятным результатом продолжительного воздействия воздуха с концентрацией кадмия, превышающей 0,1 мг/м<sup>3</sup>. Установлено, что воздействие на организм концентраций кадмия, приблизительно равных 0,02 мг/м<sup>3</sup>, в течение более 20 лет может вызвать определенные легочные расстройства. Эмфизема легких, вызванная кадмиевым отравлением, снижает работоспособность и

может стать причиной инвалидности и сокращения жизни. При продолжительном контакте с малыми дозами кадмия основным критическим органом (т.е. органом, который наиболее подвержен отрицательному воздействию) являются почки. Кадмий накапливается в почечной коре. Ранее было установлено, что концентрации, превышающие 200 мкг Cd/г влажного веса, вызывают функциональное расстройство каналов, ухудшая тем самым процесс обратного всасывания белков из мочи. Это вызывает протеинурию каналов с повышенным выделением протеинов с низкой молекулярной массой, таких как -1-микроглобулин (протеин HC), -2-микроглобулин и ретинолсвязывающий белок (RTB). Тем не менее недавние научные исследования позволяют предполагать, что повреждение каналов может возникать и при более низкой концентрации кадмия в коре почек. По мере усиления функционального расстройства почек вместе с мочой организм теряет аминокислоты, глюкозу и неорганические вещества, содержащие такие элементы, как кальций и фосфор. Повышенное выделение кальция и фосфора может нарушить костный метаболизм, а, кроме того, у рабочих, имеющих дело с кадмием, часто возникает мочекаменная болезнь. Почечные гломерулы могут быть также поражены после продолжительного контакта со средними и высокими дозами кадмия, что влечет за собой снижение их фильтрационной способности. В особых случаях развивается уремия. Недавние исследования показали, что функциональные расстройства гломерул необратимы и степень их зависит от полученной дозы. При серьезных хронических отравлениях кадмием развивается остеомалакия.

Для предотвращения функциональных почечных расстройств – в особенности если профессиональный контакт с кадмийсодержащими парами и пылью длится на протяжении 25 лет (при 8-часовом рабочем дне и 225 рабочих днях в году) – рекомендуется поддерживать средний уровень концентрации кадмия в воздухе рабочего помещения не выше  $0,01 \text{ мг/м}^3$ .

У основной части населения отравление чрезмерной дозой кадмия возникает вследствие употребления в пищу загрязненного риса и других продуктов, а также через воду. В Японии в зонах повышенного контакта с кадмием распространилось заболевание итай-итай – болезненная разновидность остеомалакии с многочисленными переломами, возникающими одновременно с функциональным расстройством почек. Хотя патогенез заболевания итай-итай до сих пор является предметом спора ученых, принято считать, что кадмий является одним из основных этиологических факторов. Следует подчеркнуть, что вызванные кадмием почечные нарушения необратимы и могут прогрессировать даже после прекращения контакта с ним.

*Кадмий и рак.* Некоторые эпидемиологические исследования у рабочих, контактирующих с кадмием, указывают на прямую связь между



реакцией организма на различную степень отравления кадмием и возросшей смертностью в результате рака легких.

Точное определение такой зависимости затруднено, так как одновременно рабочие подвергаются воздействию других металлов, которые являются либо могут являться канцерогенами. Тем не менее дальнейшее изучение влияния кадмия на контактирующих с ним рабочих не подтвердило предполагавшуюся ранее роль элемента в возросшем числе летальных исходов в результате рака предстательной железы. В 1993 году МАИР признала опасность заболевания раком у рабочих, имеющих дело с кадмием, и заключила, что кадмий должен быть отнесен к разряду канцерогенов для человека. Дополнительные эпидемиологические исследования дали несколько противоречивые результаты. Таким образом, возможная канцерогенность кадмия остается невыясненной. Несмотря на это, очевиден тот факт, что кадмий обладает сильными канцерогенными свойствами в экспериментах над животными.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 8

### РЕКОМЕНДАЦИИ ПО БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНЕ ЗДОРОВЬЯ ПРИ РАБОТЕ С КАДМИЕМ

Ниже приведены сведения об особенностях взаимодействия кадмия с организмом человека по данным сайта <http://base.safework.ru>.

При продолжительном контакте с кадмием, попадающим в организм через воздух или пищу, основным критическим органом является кора почек. Критическая концентрация оценивается на уровне приблизительно 200 мкг Cd/г влажного веса, но может быть и ниже, как сказано ранее. Для того чтобы поддерживать концентрацию кадмия в коре почек ниже указанного уровня, даже если рабочему приходится контактировать с ним на протяжении всей жизни, средняя концентрация кадмия в помещении (при 8-часовом рабочем дне) не должна превышать 0,01 мг/м<sup>3</sup>.

Для сведения к минимуму уровня концентрации кадмия в рабочем помещении необходимо разработать технологические процессы и операции, позволяющие снизить выброс кадмиевых паров и пыли в атмосферу, а также, если позволяют условия, использовать вытяжную вентиляцию, которая бы собирала и отфильтровывала пыль. Там, где нельзя применить соответствующую вентиляцию (например, во время сварки или резки), люди должны работать в респираторах, и в таких помещениях необходимо периодически проверять концентрацию кадмия в атмосфере. При опасности попадания на кожу различных летящих частиц, химических брызг, лучистого тепла и т. д. (например, около гальванических резервуаров и печей), рабочие должны носить соответствующую непроницаемую одежду, которая также защищала бы глаза, лицо и руки. На предприятиях должны быть предусмотрены необходимые условия, позволяющие рабочим в обязательном порядке мыть руки перед едой, а также мыться целиком и менять одежду по окончании рабочего дня. Необходимо ввести запрет на курение, еду и питье на рабочем месте. Попадание кадмиевой пыли в легкие вместе с табачным дымом в рабочем помещении может являться серьезным источником поражения организма. Нельзя проносить сигареты и трубки в рабочее помещение. Загрязненный воздух должен отфильтровываться через вытяжное устройство, а персонал, ответственный за смену коллекторов и фильтров, во время данных операций обязан работать в респираторах.

Для того чтобы убедиться в отсутствии чрезмерного накопления кадмия в почках, необходимо регулярно проверять уровень его содержания в крови и моче. Уровень содержания кадмия в крови служит главным образом показателем его воздействия на организм в течение

последних нескольких месяцев, но по нему можно также определить пул кадмия в организме спустя несколько лет после прекращения контакта с данным элементом. Приблизительный критический уровень концентрации кадмия при регулярном контакте с ним в течение длительного периода составляет 100 нмоль Cd/л при общем анализе крови. Определение содержания кадмия в моче позволяет установить кадмиевый пул организма при условии отсутствия почечных заболеваний. ВОЗ определила уровень креатинина в 10 нмоль/ммоль как концентрацию, ниже которой функциональное расстройство почек не должно возникать. Однако недавние научные исследования показали, что почечная дисфункция может проявляться уже при показателе, равном приблизительно 5 нмоль/ммоль креатина.

Поскольку именно при вышеуказанных показателях крови и мочи было отмечено вредное действие кадмия на почки, рекомендуется проводить обследование в тех случаях, когда отдельные концентрации кадмия превышают 50 нмоль/л в цельной крови либо 3 нмоль/ммоль креатина в моче. Необходимо проводить предварительный медицинский осмотр лиц, которые в ходе своей дальнейшей профессиональной деятельности могут подвергаться воздействию кадмийсодержащих испарений или пыли. Люди с различными дыхательными и почечными расстройствами должны избегать подобного рода работы. Медицинский осмотр рабочих, имеющих дело с кадмием, следует проводить, по меньшей мере, раз в год. У лиц, работающих с кадмием в течение длительного периода, необходимо регулярно проверять количественное содержание в моче -2-микроглобулина или других показательных белков с низкой молекулярной массой. Концентрация -2-микроглобулина в моче в норме не должна превышать 34 мкг/ммоль креатина.

*Лечение кадмиевых отравлений.* Людям, проглотившим кадмиевую соль, необходимо вызвать рвоту либо прибегнуть к промыванию желудка. Лиц, получивших чрезмерную дозу кадмия через дыхательные пути, нужно вывести на свежий воздух и при необходимости использовать кислородную терапию. Для лечения при хронических отравлениях кадмием не существует особых методов, в этом случае следует полагаться на симптоматическое лечение. Как правило, применение веществ, вызывающих образование хелатных соединений, таких как БАЛ и ЭДТК, противопоказано, так как в сочетании с кадмием они становятся токсичными для почек.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 9

### РЕКОМЕНДАЦИИ ПО БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНЕ ЗДОРОВЬЯ ПРИ РАБОТЕ С БЕРИЛЛИЕМ

Ниже приведены сведения об особенностях взаимодействия бериллия с организмом человека по данным сайта <http://base.safework.ru>.

Бериллиоз – это системное заболевание, имеющее в основном легочные симптомы. Болезнь начинается как результат отравляющего воздействия бериллия в форме сплава или какого-либо химического соединения. Основным путем проникновения бериллия и его соединений являются органы дыхания, заболевание может протекать в острой или хронической форме. Отравление в острой форме очень редко, в частности, после 1940-х годов, когда началось широкое промышленное использование бериллия, не было сообщено ни об одном случае, тогда же был внедрен гигиенический контроль в производстве, ограничивший высокотоксичные выбросы. Хроническое отравление бериллием не является редкостью.

Любые производственные процессы, связанные с бериллием, несут угрозу пожара и вредного воздействия на человеческий организм. Измельченный в порошок бериллий воспламеняется, причем степень воспламеняемости зависит от размера частиц. Пожары начинались в установках пыльной фильтрации и при сварочных работах в вентиляционных ходах, в которых присутствовали частицы бериллия.

Бериллий и его соединения – это высокотоксичные вещества. Бериллий влияет на работу всех систем организма, хотя наибольший вред наносится легким. Заболевание начинается при попадании бериллия в организм через органы дыхания, а затем из легких бериллий проникает в другие ткани и органы. В небольших количествах бериллий может всасываться из желудочно-кишечного тракта. Бериллий может вызывать раздражение кожи, а проникновение бериллия через поврежденный покров в подкожную клетчатку, может вызвать локальное воспаление и образование гранулём.

Все бериллийсодержащие вещества, за исключением руды берилла, ассоциировались с заболеванием. Бериллий попадает в организм при дыхании, а при острой форме имеет место прямой токсический эффект на слизистую носоглотки и трахеобронхиальное дерево в целом, вызывающий отек и воспаление. В легких он вызывает острый химический пневмонит. Основная форма отравления бериллием на протяжении последних десятилетий – это бериллиоз (хроническая форма). Особая, вызываемая бериллием гиперчувствительность замедленного типа является основным механизмом развития бериллиоза. Проникновение бериллия в организм через легкие вызывает пролиферацию CD4-лимфоцитов, причем бериллий выступает специфическим антигеном либо сам по себе, либо как гаптен через интерлюкин-2 (IL2). Индивидуальная восприимчивость к бериллию,

возможно, объясняется индивидуальным ответом CD4-лимфоцитов. Высвобождение лимфокинов из активированных лимфоцитов может приводить к образованию гранулёмы с вовлечением макрофагов. Бериллий может переноситься к другим органам, где он может вызывать образование гранулём. Бериллий медленно высвобождается из различных органов и выводится через почки. Этот процесс может продолжаться от 20 до 30 лет. Хронический характер и латентность заболевания, возможно, объясняются замедленным метаболизмом и механизмом выведения. Иммунные механизмы, участвующие в патогенезе отравления бериллием, позволяют применять специальные методы диагностики, которые будут описаны в дальнейшем.

Кислые соли бериллия вызывают аллергический контактный дерматит. Он может носить характер эритемы, папул, как правило, вызывающих зуд и находящихся на открытых участках тела. Кожные проявления обычно возникают через две недели после первого контакта с бериллием. Только в случаях тяжелого отравления реакция организма может быть мгновенной. Эта задержка реакции является временем, необходимым для развития состояния гиперчувствительности. Случайное попадание металлического бериллия или кристаллов какого-либо его растворимого соединения в ссадины, трещины на коже или под ногтевые пластины может вызвать появление уплотнения с нагноением в центральной части. На таких участках тела также возможно образование гранулём. При отравлении бериллием могут одновременно наблюдаться конъюнктивит и дерматит либо только дерматит или только конъюнктивит, в последнем случае возможны очень значительные отеки перiorбитальной области.

Острое отравление бериллием. Вызываемый бериллием назофарингит характеризуется опуханием и гиперемией слизистых, образованием точечных кровоизлияний, кровоточащих трещин и язв. Перфорация носовой перегородки уже была описана. При прекращении контакта с бериллием происходит постепенное угасание воспалительного процесса в течение от 3 до 6 недель.

При продолжительном контакте с большими концентрациями бериллия поражаются трахея и бронхиальное дерево, что проявляется сухим кашлем, болями за грудиной и одышкой. Могут выслушиваться хрипы. На рентгенограммах выявляется усиление лёгочного рисунка. Характер и быстрота начала заболевания, а также тяжесть перечисленных симптомов зависит от того, какое именно вещество стало причиной отравления и какова была доза. Выздоровление наступает через 1...4 недели, если рабочий удален из опасной зоны.

*Бериллиоз (хроническое отравление бериллием).* Одышка – это наиболее распространенный симптом бериллиоза. Кроме того, наблюдается кашель, слабость, потеря веса, боли в грудной клетке и суставах. Результаты физикального осмотра могут быть абсолютно нормальными или могут обнаруживаться крепитирующие базальные

хрипы, лимфаденопатия, поражение кожи, гепатоспленомегалия, симптом "барабанных палочек". При тяжелой, продолжительной болезни появляются признаки легочной гипертензии.

У некоторых пациентов образуются камни в почках, начинаются гиперурикемия, в редких случаях сообщалось об увеличении околоушной железы и влиянии болезни на деятельность центральной нервной системы

Проводившиеся на животных опыты показали, что для них бериллий является канцерогеном: внутривенные инъекции кроликам вызывали у них саркому кости; у крыс и обезьян, вдыхавших пары бериллия, начинался рак легких. Однако является ли бериллий канцерогеном для человека, вопрос спорный. Некоторые эпидемиологические исследования обнаружили наличие слабой связи, особенно после острой формы отравления бериллием. Однако это открытие было оспорено другими. Таким образом, можно сделать вывод, что бериллий является канцерогеном для животных и возможно наличие связи между раком легких и бериллием у людей, особенно перенесших острую форму отравления бериллием.

Меры техники безопасности и профилактики касаются, прежде всего, пожарной безопасности, а также предотвращения случаев отравления, имеющих гораздо худшие последствия.

Основные меры должны быть направлены на предупреждение появления возможных очагов возгорания, таких как искрящие, образующие дугу электроприборы, трение и т. п., вблизи мелкоизмельченного порошка бериллия. Оборудование, соприкасавшееся с порошком, должно опустошаться и вычищаться перед тем, как подвергнуться ацетиленовой или электросварке. Безоксидный сверхчистый порошок бериллия, приготовленный в атмосфере инертного газа, способен самовоспламеняться при соприкосновении с воздухом.

При тушении пожара, возникшего из-за воспламенения бериллия, должна быть использована сухая пена, а не вода. Пожарные должны быть полностью экипированы, в том числе средствами защиты органов дыхания; после окончания тушения пожара они должны тщательно вымыться и проследить за тем, чтобы их одежда была выстирана отдельно.

Все виды работ с бериллием должны осуществляться с осторожностью и тщательно контролироваться, с тем чтобы обезопасить как рабочих, так и гражданское население. Наибольший риск связан с загрязнением воздуха и скоплением переносимой воздухом пыли, поэтому и работа с металлом и устройство внутренних помещений предприятия должны быть спланированы таким образом, чтобы максимально снизить запыленность и задымленность. Следует использовать мокрые, а не сухие способы производства бериллийсодержащих веществ; компоненты бериллийсодержащих препаратов следует смешивать в форме водяных взвесей, а не сухих порошков, предприятие должно по возможности быть спроектировано как группа отдельных огражденных зданий. Предельно допустимая концентрация бериллия в атмосфере настолько низкая, что

даже мокрые процессы должны осуществляться в закрытых помещениях, иначе случайные брызги и пролитые жидкости могут высыхать и пыль попадать в атмосферу.

Операции, в результате которых остается пыль, должны осуществляться на минимально достаточной для проведения необходимых манипуляций площади. Некоторые операции осуществляются в перчаточных камерах, но гораздо чаще используются отдельные помещения с вытяжной вентиляцией, подобной вентиляционной системе химического вытяжного шкафа. Механизированные операции могут вентилироваться высокооборотными компактными локальными вытяжными системами либо при помощи капюшонообразных конвертов с вытяжной вентиляцией.

Чтобы проверить эффективность вышеперечисленных мер безопасности, следует провести такое исследование атмосферы производственных помещений, которое позволило бы подсчитать количество выдыхаемого рабочими бериллия в день. В производственных помещениях должна регулярно проводится уборка либо мощным пылесосом, либо влажной шваброй. Все операции, связанные с бериллием, должны осуществляться изолированно от других производственных процессов.

Все работающие с бериллием должны иметь средства индивидуальной защиты. Если персонал постоянно работает с соединениями бериллия или занят на работах, связанных с извлечением металла из руды, необходимо проконтролировать наличие у рабочих полного комплекта сменной одежды, чтобы они не уходили домой в одежде, которую носят на работе. Необходимо также иметь отдельную прачечную для стирки такой рабочей одежды, причем рабочие прачечной должны иметь специальные защитные комбинезоны, чтобы исключить всякий риск. Эти меры не касаются обычной стирки в домашних условиях. Случаи отравления бериллием в семьях рабочих объясняются тем, что рабочие брали домой загрязненную одежду или носили ее дома.

Гигиеническая норма в  $2 \text{ в } 2 \text{ мкг/м}^3$ , предложенная в 1949 году комитетом, созданным по инициативе US Atomic Energy Commission, соблюдается до сих пор. Уровень концентрации бериллия в воздухе может колебаться и допускается "потолок" в  $5 \text{ мкг/м}^3$ , если средний уровень в течение рабочего дня не превышает норму. Кроме того, существует максимально допустимая пиковая концентрация, превышающая  $5 \text{ мкг/м}^3$  за восьмичасовую смену, она составляет  $25 \text{ мкг/м}^3$  на период, не превышающий 30 минут. Соблюдение этих производственных норм реально на обычных предприятиях и еще ни разу не сообщалось об ухудшении самочувствия у работающих в таких условиях. В связи с тем, что высказываются предположения о наличии связи между бериллием и раком легких, было предложено снизить допустимый уровень до  $1 \text{ мкг/м}^3$ , однако никаких официальных документов по этому поводу в США не было принято.

Отравление бериллием представляет реальную угрозу для работающих на предприятии по добыче, обработке бериллия и его применению. Тем не менее, сообщалось о случаях отравления людей на расстоянии от 1 до 2 км от предприятий, на которых велись работы с бериллием.

В ряде стран обязательным является медицинское обследование рабочих до приема на работу, связанную с бериллием, и регулярные осмотры на протяжении всего периода работы. Подобные обследования должны включать ежегодное анкетирование, позволяющее узнать, имеются ли жалобы на работу органов дыхания, рентгенологическое обследование грудной клетки, функциональные дыхательные тесты. С развитием иммунологии ЛТТ также может стать обычным анализом, хотя сейчас имеющейся информации недостаточно, чтобы рекомендовать регулярное использование ЛТТ. Если появились признаки отравления бериллием, неразумно допускать рабочего к работе с этим металлом в дальнейшем, даже если концентрация паров бериллия на данном рабочем месте не превышает предельно допустимой нормы.

*Лечение.* Наиболее важным этапом в лечении является удаление из зоны, в которой произошло отравление. Кортикостероиды – наиболее эффективные препараты для лечения бериллиоза. Они позволяют изменить в лучшую сторону течение болезни, но не излечивают ее.

Кортикостероиды назначают ежедневно, причем доза преднизона должна быть достаточно высокой от 0,5 до 1 мг на килограмм веса и выше. Прием препарата продолжать до тех пор, пока не наступит улучшение или пока не перестанет фиксироваться дальнейшее ухудшение состояния или функции легких. Обычно это занимает от 4 до 6 недель. Рекомендуется постепенно снижать дозу препарата, и время от времени можно делать однодневные паузы в приеме кортикостероидов. Как правило, прием стероидов необходимо продолжать всю жизнь.

Назначение других вспомогательных средств, таких как кислород, препараты диуретики, сердечные гликозиды и антибиотики (если существует инфекция), производится в зависимости от клинического состояния пациента. Следует также позаботиться об иммунизации против гриппа и пневмококка, как при любом другом хроническом заболевании органов дыхания.



## ПРИЛОЖЕНИЕ 10

### ЦЕНЫ НА ИСХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Сопоставительные цены Лондонской биржи металлов на некоторые цветные металлы, USD за 1 т

Металл	Срочная поставка	Поставка через 3 месяца	История цены		
			1 месяц назад	3 месяца назад	1 год назад
Алюминий	2775,50	2812,00	2798,00	2755,00	2712,00
Медь	7510,50	7420,00	7920,00	6056,00	8140,00
Никель	50450,00	47595,00	50500,00	44310,00	23100,00
Олово	14005,00	14050,00	14000,00	13475,00	8050,00
Свинец	2351,00	2355,00	1995,00	1909,00	1051,50

Примечание. Приведены цены на июнь 2007 г. по данным сайта <http://www.infogeo.ru/metalls/lme/>

Цены на кадмий на рынке России (с НДС, июнь 2007 г.)

Вид продукта	Марка	Цена, USD/т	Цена, руб/т
Катоды кадмиевые	КД0	4504	120000
Аноды кадмиевые 10*150*500 мм	КД0	6480	170000
Аноды кадмиевые, диаметр 4 мм	КД0	8471	242800

## ПРИЛОЖЕНИЕ 11

### СОРТАМЕНТ НЕКОТОРЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ КАДМИЕВОЙ БРОНЗЫ, ИЗГОТАВЛИВАЕМЫХ ОАО «КАМЕНСК-УРАЛЬСКИЙ ЗАВОД ОЦМ»

Ниже приведены данные сайта <http://www.kuzocm.ru>.

Наименование изделия (способ изготовления)	Марка металла и сплава	ГОСТ или ТУ	Диаметр или характерный размер сечения, мм
Прутки прессованные	БрКд1	ТУ 48-21-521-76	40...120
Прутки катаные	БрКд1	ТУ 48-21-521-76	40...70
Прутки тянутые	БрКд1	ТУ 48-21-521-76	6...30
Прутки прессованные	БрКд1	48-21-5052-73	82
Прутки катаные	БрКд1	48-21-5052-73	46...60
Прутки тянутые	БрКд1	48-21-5052-73	18...40
Прутки медно-кадмиевые тянутые профильные	БрКд1	ТУ 48-21-726-81	По чертежу
Полосы медно-кадмиевые тянутые прямоугольного сечения	БрКд1	ТУ 48-21-193-72	$a = 3...22$ $h = 14...60$
Полосы из меди с кад- мием тянутые коллектор- ные	БрКд1	ТУ 48-21-491-75	$h = 70...114$
Профили коллекторные из меди с кадмием	БрКд1	ТУ 48-21-5038- 72	По чертежу
Слитки сплава БрКд1 (МК)	БрКд1	ТУ 1733-116- 00195430- 2002150	163; 180; 190; 220
Профили бронзовые хо- лоднодеформированные трапецеидального сечения	БрКд1	ГОСТ 4134-75	$h = 4...30$ ; $30...84,5$ ; $85...115$
Прутки кадмиево-хромо- вой бронзы холодно- деформированные круг- лого сечения	БрКдХ 0,5-0,15	ТУ 48-21-828-87	25,0; 32,0; 40,0

## ПРИЛОЖЕНИЕ 12

### СОРТАМЕНТ НЕКОТОРЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ ИЗ БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЫ, ИЗГОТАВЛИВАЕМЫХ ОАО «КАМЕНСК-УРАЛЬСКИЙ ЗАВОД ОЦМ»

Ниже приведены данные сайта <http://www.kuzocm.ru>.

Наименование изделия (способ изготовления)	Марка металла и сплава	ГОСТ или ТУ	Диаметр или характерный размер сечения, мм
Прутки бериллиевой бронзы тянутые	БрБ2	ТУ 48-21-289- 736	6...36
Прутки бериллиевой бронзы тянутые квадрат- ного и шестигранного сечения	БрБ2	ТУ 48-21-289-73	6...40
Прутки прессованные	БрБ2	ТУ 48-21-289-73	60
Проволока бронзовая круглого сечения	БрБ2	ГОСТ 15834-77	0,1...12,0
Проволока бронзовая с регламентированным распределением $\beta$ -фазы круглого сечения	БрБ2	ТУ 48-21-384-74	0,1-5,0
Слитки бронзовые круг- лого сечения	БрБ2	ТУ 1733-116- 00195430-2002	150; 180; 190; 220; 243; 295
Прутки бронзовые круг- лого сечения тянутые	БрБ2	ГОСТ 15835-70	5...40
Прутки бронзовые круг- лого сечения прессован- ные	БрБ2	ГОСТ 15835-70	42...120
Прутки бронзовые тяну- тые квадратного и шести- гранного сечения	БрБ2	ГОСТ 15835-70	5...36
Прутки бронзовые с регламентируемым распределением $\beta$ -фазы круглого сечения	БрБ2	ТУ 48-21-289-73	5...36

## ПРИЛОЖЕНИЕ 13

### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КАДМИЕВОЙ БРОНЗЫ (МЕДИ) В СООТВЕТСТВИИ СО СТАНДАРТОМ ASTM

Ниже приведены данные сайта <http://www.copper.org/>.

#### Standard Designation for WROUGHT ALLOYS

*Composition, percent maximum, unless shown as a range or a minimum*

Copper Alloy No.	Previous Trade Name	Cu (incl Ag)	Fe	Sn	Cd
Группа: Coppers					
C14300 <sup>(1)</sup>	Cadmium Copper Deoxidized	99.90	-	-	0.05-0.15
C14310	Cadmium Copper Deoxidized	99.8			0.2
Группа High Copper Alloys					
C16200 <sup>(2)</sup>	Cadmium Copper	Rem.	0.02	-	0.7-1.2
C16500 <sup>(1)</sup>	Cadmium Copper	Rem.	0.02	0.5-0.7	0.6-1.0

(1) Cu 99.90% min. Includes Cd Deoxidized with Li or other suitable elements as agreed upon

(2): Cu + Sum of Named Elements, 99.5% min.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 14

### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЫ (МЕДИ) В СООТВЕТСТВИИ СО СТАНДАРТОМ ASTM

Ниже приведены данные сайта <http://www.copper.org/>.

#### Standard Designation for WROUGHT ALLOYS

*Composition, percent maximum, unless shown as a range or a minimum.*

Copper Alloy No.	Previous Trade Name	Cu (incl Ag)	Fe	Sn	Ni	Co	Cr	Si	Be	Pb	Other Named Elements
C17000 <sup>(1)</sup>	Beryllium Copper	Rem.	--	--	--	.20min <sup>(2)</sup>	--	.20	1.60-1.85	--	.20 Al
C17200 <sup>(1)</sup>	Beryllium Copper	Rem.	--	--	--	.20min <sup>(2)</sup>	--	.20	1.80-2.00	--	.20 Al
C17300 <sup>(1)</sup>	Beryllium Copper	Rem.	--	--	--	.20min <sup>(2)</sup>	--	.20	1.80-2.00	.20-.6	.20 Al
C17410 <sup>(1)</sup>	Beryllium Copper	Rem.	.20	--	--	.35-.6	--	.20	.15-.50	--	.20 Al
C17450 <sup>(1)</sup>	Beryllium Copper	Rem.	.20	.25	.50-1.0	--	--	.20	.15-.50	--	.20 Al .50 Zr
C17455 <sup>(1)</sup>	Beryllium Copper	Rem.	.20	.25	.50-1.0 <sup>(3)</sup>	--	--	.20	.15-.50	.20-.6	.20 Al .50 Zr
C17460 <sup>(1)</sup>	Beryllium Copper	Rem.	.20	.25	1.0-1.4	--	--	.20	.15-.50	--	.20 Al .50 Zr
C17465 <sup>(1)</sup>	Beryllium Copper	Rem.	.20	.25	1.0-1.4 <sup>(3)</sup>	--	--	.20	.15-.50	.20-.6	.20 Al .50 Zr
C17500 <sup>(1)</sup>	Beryllium Copper	Rem.	.10	--	--	2.4-2.7	--	.20	.4-.7	--	.20 Al
C17510 <sup>(1)</sup>	Beryllium Copper	Rem.	.10	--	1.4-2.2	.3	--	.20	.2-.6	--	.20 Al
C17530 <sup>(1)</sup>	Beryllium Copper	Rem.	.20	--	1.8-2.5 <sup>(3)</sup>	--	--	.20	.20-.40	--	.6 Al

(1) : Cu + Sum of Named Elements, 99.5% min.

(2): Ni + Co, .20% min.: Ni + Fe + Co, .6% max.

(3) : Ni value includes Co.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 15

### СПЕЦИФИКАЦИЯ КАДМИЕВОЙ МЕДИ И КАДМИЕВОЙ БРОНЗЫ ПО СТАНДАРТАМ ASTM С УЧЕТОМ СОСТОЯНИЯ ПОСТАВКИ

Ниже приведены данные, представленные на сайте <http://www.matweb.com>, который разработан и поддерживается Automation Creations, Inc.

Название	Стандарт	Состояние поставки
Cadmium-Copper, Deoxidized,	UNS C14300	-
Cadmium-Copper, Deoxidized,	UNS C14300	OS025 Temper
Cadmium-Copper, Deoxidized,	UNS C14300	H04 Temper
Cadmium-Copper, Deoxidized,	UNS C14300	H08 Temper
Cadmium-Copper, Deoxidized,	UNS C14310	-
Cadmium-Copper, Deoxidized,	UNS C14310	H10 Temper
Cadmium-Copper, Deoxidized,	UNS C14310	OS025 Temper
Cadmium-Copper, Deoxidized,	UNS C14310	H04 Temper
Cadmium-Copper, Deoxidized	UNS C14310	H08 Temper
Cadmium-Copper, Deoxidized	UNS C14310	H10 Temper
Cadmium Copper	UNS C16200	OSO25 Temper flat products
Cadmium Copper	UNS C16200	OSO50 Temper rod
Cadmium Copper	UNS C16200	Hard Temper flat products
Cadmium Copper	UNS C16200	Spring Temper flat products
Cadmium Copper	UNS C16200	Extra Spring Temper flat products
Cadmium Copper	CDA 162	-
Cadmium Copper	UNS C16200	OSO25 Temper rod
Cadmium Copper	UNS C16200	OSO25 Temper wire
Cadmium Copper	UNS C16200	Hard Temper rod
Cadmium Copper	UNS C16200	Hard Temper wire
Cadmium Copper	UNS C16200	Spring Temper wire
Cadmium Copper	UNS C16200	Half Hard (25%) Temper rod
Cadmium Copper	UNS C16200	Drawn (>99%) Temper wire
Cadmium Copper	UNS C16200	Drawn (>96%) Temper wire

## ПРИЛОЖЕНИЕ 16

### СПЕЦИФИКАЦИЯ БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЫ (МЕДИ) ПО СТАНДАРТАМ ASTM С УЧЕТОМ СОСТОЯНИЯ ПОСТАВКИ

Ниже приведены данные для Beryllium Copper марки UNS C17000, представленные на сайте <http://www.matweb.com>, который разработан и поддерживается Automation Creations, Inc. Расшифровка состояния выполнена авторами.

Состояние поставки	Расшифровка состояния
TB00 Temper Strip	Штрипс в состоянии, полученном обработкой на твердый раствор
TD01 Temper Strip	Штрипс в состоянии, полученном обработкой на твердый раствор с холодной обработкой до нагартовки ¼
TD02 Temper Strip	То же до нагартовки ¼
TD04 Temper Strip	То же до нагартовки 1
TF00 Temper Strip	Штрипс с дисперсионным твердением
TH01 Temper Strip	Штрипс в состоянии TD01 с дисперсионным твердением
TH02 Temper Strip	Штрипс в состоянии TD02 с дисперсионным твердением
TH04 Temper Strip	Штрипс в состоянии TD04 с дисперсионным твердением
TM00 Temper Strip	Штрипс, упрочненный холодной прокаткой до нагартовки 1/8
TM01 Temper Strip	Штрипс, упрочненный холодной прокаткой до нагартовки ¼
TM02 Temper Strip	То же до нагартовки ¼
TM04 Temper Strip	То же до нагартовки 1
TM06 Temper Strip	То же с нагартовкой до состояния «сверхтвердое»
TM08 Temper Strip	То же с нагартовкой до состояния «упругое»
TB00 Temper rod, bar, plate tubing	Пруток, профиль или труба в состоянии, полученном обработкой на твердый раствор
TF00 Temper rod, bar, plate tubing	Пруток, профиль или труба с дисперсионным твердением
TD04 Temper rod, bar, plate tubing, <10 mm	То же до нагартовки 1, при размере <10 мм
TH04 Temper rod, bar, plate tubing, <10 mm	То же в состоянии TD04 с дисперсионным твердением, при размере <10 мм
TD04 Temper rod, bar, plate tubing, 10...25 mm	Пруток, профиль или труба с дисперсионным твердением и нагартовкой до состояния 1 и размерами 10...25 мм
TH04 Temper rod, bar, plate tubing, 10...25 mm	Пруток, профиль или труба в состоянии TD04 с дисперсионным твердением и размерами 10...25 мм
TD04 Temper rod, bar, plate tubing, >25 mm	Пруток, профиль или труба с дисперсионным твердением и нагартовкой до состояния 1 и размерами >25 мм
TH04 Temper rod, bar, plate tubing, >25 mm	Пруток, профиль или труба в состоянии TD04 с дисперсионным твердением и размерами >25 мм
As-cast Billet	Литая заготовка в состоянии, полученном при отливке
Cast and Aged Billet	Литая заготовка в состаренном состоянии
TB00 Temper Billet	Круглая заготовка в состоянии, полученном обработкой на твердый раствор
TF00 Temper Billet	Круглая заготовка с дисперсионным твердением
TB00 Temper Forging	Поковка в состоянии, полученном обработкой на твердый раствор
TF00 Temper Forging	Поковка, прошедшая дисперсионное твердение

## ПРИЛОЖЕНИЕ 17

### СВОЙСТВА КАДМИЕВОЙ МЕДИ C14300 ПО СТАНДАРТУ ASTM

Ниже приведены данные, представленные на сайте <http://www.matweb.com>, который разработан и поддерживается Automation Creations, Inc.

Cadmium-Copper, Deoxidized, UNS C14300 OS025 Temper

Component Wt. % Cd 0.1; Cu 99.9

Material Notes: Good to excellent corrosion resistance. Excellent hot and cold workability; good forgeability. Fabricated by coining, coppersmithing, drawing and upsetting, hot forging and pressing, spinning, swaging, stamping.

Applications: anneal resistant electrical applications requiring thermal softening and embrittlement resistance, lead frames, contacts, terminals, solder-coated and solder-fabricated parts, furnace-brazed assemblies and welded components, cable wrap.

Available as flat products.

Physical Properties	Metric	English	Comments
Density	8.94 g/cc	0.323 lb/in	at 20°C (68°F)
Mechanical Properties			
Tensile Strength, Ultimate	220 MPa	31900 psi	-
Tensile Strength, Yield	75 MPa	10900 psi	at 0.2% offset
Elongation at Break	42 %	42 %	in 50 mm.
Modulus of Elasticity	115 GPa	16700 ksi	-
Poisson's Ratio	0.3	0.3	Calculated
Machinability	20 %	20 %	-
Shear Modulus	44 GPa	6380 ksi	-
Electrical Properties			
Electrical Resistivity	1.8e-006 ohm-cm	1.8e-006 ohm-cm	at 20°C (68°F)
Thermal Properties			
CTE, linear 20°C	17 µm/m-°C	9.44 µin/in-°F	20-100°C (68-212°F)
CTE, linear 100°C	17.3 µm/m-°C	9.61 µin/in-°F	20-200°C (68-390°F)
CTE, linear 250°C	17.7 µm/m-°C	9.83 µin/in-°F	20-300°C (68-570°F)
Specific Heat Capacity	0.385 J/g-°C	0.092 BTU/lb-°F	-
Thermal Conductivity	377 W/m-K	2620 BTU-in/hr-ftI-°F	at 20°C (68°F)
Melting Point	1052 - 1080 °C	1930 - 1980 °F	-
Solidus	1052 °C	1930 °F	-
Liquidus	1080 °C	1980 °F	-
Processing Properties			
Annealing Temperature	535 - 750 °C	995 - 1380 °F	-
Hot-Working Temperature	750 - 875 °C	1380 - 1610 °F	-
Recrystallization Temperature	18.3 °C	65 °F	-



## ПРИЛОЖЕНИЕ 18

### СВОЙСТВА КАДМИЕВОЙ МЕДИ C14310 ПО СТАНДАРТУ ASTM

Ниже приведены данные, представленные на сайте <http://www.matweb.com>, который разработан и поддерживается Automation Creations, Inc.

Cadmium-Copper, Deoxidized, UNS C14310 OS025 Temper  
Component Wt. % Cd 0.2, Cu 99.8.

Good to excellent corrosion resistance. Excellent hot and cold workability; good forgeability. Fabricated by coining, coppersmithing, drawing and upsetting, hot forging and pressing, spinning, swaging, stamping.

Applications: anneal resistant electrical applications requiring thermal softening and embrittlement resistance, lead frames, contacts, terminals, solder-coated and solder-fabricated parts, furnace-brazed assemblies and welded components, cable wrap.

Available as flat products.

Physical Properties	Metric	English	Comments
Density	8.94 g/cc	0.323 lb/in	at 20°C (68°F)
Mechanical Properties			
Tensile Strength, Ultimate	220 MPa	31900 psi	
Tensile Strength, Yield	75 MPa	10900 psi	
Elongation at Break	42 %	42 %	in 50 mm.
Modulus of Elasticity	115 GPa	16700 ksi	
Poisson's Ratio	0.3	0.3	Calculated
Machinability	20 %	20 %	UNS C36000 (free-cutting brass) = 100%
Shear Modulus	44 GPa	6380 ksi	
Electrical Properties			
Electrical Resistivity	2.03e-006 ohm-cm	2.03e-006 ohm-cm	at 20°C (68°F)
Thermal Properties			
CTE, linear 20°C	17 µm/m-°C	9.44 µin/in-°F	from 20-100°C
CTE, linear 100°C	17.3 µm/m-°C	9.61 µin/in-°F	from 20-200°C
CTE, linear 250°C	17.7 µm/m-°C	9.83 µin/in-°F	from 20-300°C
Specific Heat Capacity	0.385 J/g-°C	0.092 BTU/lb-°F	
Thermal Conductivity	343 W/m-K	2380 BTU-in/hr-ftl-°F	at 20°C (68°F)
Melting Point	1052 - 1080 °C	1930 - 1980 °F	-
Solidus	1052 °C	1930 °F	-
Liquidus	1080 °C	1980 °F	-
Processing Properties			
Annealing Temperature	535 - 750 °C	995 - 1380 °F	-
Hot-Working Temperature	750 - 875 °C	1380 - 1610 °F	-
Recrystallization Temperature	18.3 °C	65 °F	-

## ПРИЛОЖЕНИЕ 19

### СВОЙСТВА КАДМИЕВОЙ БРОНЗЫ C16200 ПО СТАНДАРТУ ASTM

Ниже приведены данные, представленные на сайте <http://www.matweb.com>, который разработан и поддерживается Automation Creations, Inc.

Cadmium Copper, UNS C16200, OS025. Temper flat products

Key Words: C108, ISO CuCd1, A1/3, cadmium bronze, copper-cadmium

Component Wt. % Cd 0.7 - 1.2, Cu 98.78 - 99.3, Fe Max 0.02

Material Notes: Good to excellent corrosion resistance. Excellent cold workability; good hot formability.

Applications: trolley wire, heating pads, electric-blanket elements, spring contacts, railbands, high-strength transmission lines, connectors, cable wrap, switch gear components and wave guide cavities.

Test specimen: flat products - 1mm thickness; OS025 anneal (0.025 mm grain size).

Physical Properties	Metric	English	Comments
Density	8.89 g/cc	0.321 lb/in	at 20°C
Mechanical Properties			
Hardness, Rockwell F	54	54	-
Tensile Strength, Ultimate	240 MPa	34800 psi	-
Tensile Strength, Yield	76 MPa	11000 psi	-
Elongation at Break	52 %	52 %	In 50 mm
Modulus of Elasticity	115 GPa	16700 ksi	-
Poisson's Ratio	0.307	0.307	-
Machinability	20 %	20 %	-
Shear Modulus	44 GPa	6380 ksi	-
Electrical Resistivity	1.92e-006 ohm-cm	1.92e-006 ohm-cm	at 20°C
Thermal Properties			
CTE, linear 20°C	17 µm/m-°C	9.44 µin/in-°F	20-100°C
CTE, linear 100°C	17.3 µm/m-°C	9.61 µin/in-°F	20-200°C
CTE, linear 250°C	17.7 µm/m-°C	9.83 µin/in-°F	20-300°C
Specific Heat Capacity	0.38 J/g-°C	0.0908 BTU/lb-°F	-
Thermal Conductivity	360 W/m-K	2500 BTU-in/hr-ftI-°F	-
Melting Point	1030 - 1076 °C	1890 - 1970 °F	-
Solidus	1030 °C	1890 °F	-
Liquidus	1076 °C	1970 °F	-
Processing Properties			
Annealing Temperature	425 - 750 °C	797 - 1380 °F	-
Hot-Working Temperature	750 - 875 °C	1380 - 1610 °F	-

## ПРИЛОЖЕНИЕ 20

### СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЫ C17000 ПО СТАНДАРТУ ASTM

Ниже приведены данные, представленные на сайте <http://www.matweb.com>, который разработан и поддерживается Automation Creations, Inc.

Beryllium Copper, UNS C17000.

Key Words: BeCu; 165 Alloy

Component; Wt. %; Be; 1.6 - 1.79; Co; 0.2; Cu; 98.1.

Material Notes: Good to excellent corrosion resistance. Excellent cold workability; good hot formability. Commonly fabricated by blanking, forming and bending, turning, drilling, tapping.

Applications: bellows, bourdon tubing, diaphragms, fuse clips, fasteners, lock-washers, springs, switch parts, roll pins, valves, welding equipment.

Available as flat products, rod.

Physical Properties	Metric	English	Comments
Density	8.26 g/cc	0.298 lb/in <sup>3</sup>	at 20°C (68°F)
Tensile Strength, Ultimate	483...810 MPa	70100...117000 psi	
Tensile Strength, Yield	221...1172 MPa	32100...170000 psi	Depending on temper
Elongation at Break	45 %	45 %	in 76.2 mm.
Modulus of Elasticity	115 GPa	16700 ksi	-
Poisson's Ratio	0,3	0,3	-
Machinability	20 %	20 %	UNS C36000 (free-cutting brass) = 100%
Shear Modulus	50 GPa	7250 ksi	-
CTE, linear 20°C	16.7 µm/m-°C	9.28 µin/in-°F	from 20-100°C (68-212°F)
CTE, linear 100°C	17.3 µm/m-°C	9.61 µin/in-°F	from 20-200°C (68-390°F)
CTE, linear 250°C	17.8 µm/m-°C	9.89 µin/in-°F	from 20-300°C (68-570°F)
Thermal Conductivity	118 W/m-K	819 BTU-in/hr-ftI-°F	at 20°C (68°F)
Melting Point	865...980 °C	1590...1800 °F	-
Solidus	865 °C	1590 °F	-
Liquidus	980 °C	1800 °F	-

References are available for this material.

## ПРИЛОЖЕНИЕ 21

### СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЫ C17000 В СОСТОЯНИИ ПОСТАВКИ TM08 ПО СТАНДАРТУ ASTM

Ниже приведены данные, представленные на сайте <http://www.matweb.com>, который разработан и поддерживается Automation Creations, Inc.

Beryllium Copper, UNS C17000, TM08 Temper Strip

Key Words: BeCu; 165 Alloy

Component; Wt. %; Be; 1.6 - 1.79; Co + Ni; Min 0.2; Co + Ni + Fe; Max 0.6; Cu; 98.1

Material Notes: Good to excellent corrosion resistance. Excellent cold workability; good hot formability. Commonly fabricated by blanking, forming and bending, turning, drilling, tapping.

Applications: bellows, bourdon tubing, diaphragms, fuse clips, fasteners, lock-washers, springs, switch parts, roll pins, valves, welding equipment.

Available as flat products, rod.

Proprietary mill heat treatment intended to produce the stated tensile properties.

Physical Properties	Metric	English	Comments
Density	8.26 g/cc	0.298 lb/in	at 20°C (68°F)
Hardness, Rockwell C	Min 32	Min 32	
Hardness, Rockwell HR30N	55...58	55...58	
Hardness, Vickers	434 - 375	434 - 375	
Tensile Strength, Ultimate	1100...1210 MPa	160000...175000 psi	
Tensile Strength, Yield	965...1140 MPa	140000...165000 psi	0.2% offset
Elongation at Break	3...7 %	3...7 %	in 50 mm
Fatigue Strength	230 - 310 MPa	33400 - 45000 psi	Rotating ; 10 <sup>8</sup> cycles
Machinability	20 %	20 %	
Shear Modulus	50 GPa	7250 ksi	
Electrical Resistivity	5.22455e-006 - 8.6205e-006 ohm-cm	5.22455e-006 - 8.6205e-006 ohm-cm	at 20°C (68°F)
CTE, linear 20°C	16.7 µm/m-°C	9.28 µin/in-°F	20-100°C (68-212°F)
CTE, linear 100°C	17 µm/m-°C	9.44 µin/in-°F	20-200°C (68-390°F)
CTE, linear 250°C	17.8 µm/m-°C	9.89 µin/in-°F	20-300°C (68-570°F)
Specific Heat Capacity	0.42 J/g-°C	0.1 BTU/lb-°F	
Thermal Conductivity	118 W/m-K	819 BTU-in/hr-ftI-°F	
Thermal Conductivity	145 W/m-K	1010 BTU-in/hr-ftI-°F	at 200°C (390°F)
Melting Point	865 - 980 °C	1590 - 1800 °F	
Processing Temperature	845 °C	1550 °F	
Annealing Temperature	775 - 800 °C	1430 - 1470 °F	
Solution Temperature	760 - 790 °C	1400 - 1450 °F	
Aging Temperature	260 - 425 °C	500 - 797 °F	
Hot-Working Temperature	650 - 825 °C	1200 - 1520 °F	
Recrystallization Temperature	730 °C	1350 °F	

## ПРИЛОЖЕНИЕ 22

### СВОЙСТВА КАДМИЕВОЙ БРОНЗЫ БрКд1

На этой странице использована информация сайта [www.splav.kharkov.com](http://www.splav.kharkov.com) (Марочник стали и сплавов)

Химический состав сплава БрКд1, мас. %

Cu	Cd	Примесей
98,5 – 99,1	0,9 – 1,2	Всего 0,3

Примечание. Cu - основа; процентное содержание Cu дано приблизительно.

Механические свойства сплава БрКд1 при  $T=20^{\circ}\text{C}$

Сортамент	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	$\delta_5$ , %	Твердость НВ
Сплав мягкий	260–340	35–45	50 – 70
Сплав твердый	500–600	1,5–3	95 – 115

Физические свойства сплава БрКд1

$T$ , $^{\circ}\text{C}$	$E \cdot 10^{-5}$ , МПа	$\lambda$ , Вт/(м·град)	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$R \cdot 10^9$ , Ом·м
20	1,23	297	8900	23

Литейно-технологические свойства сплава БрКд1

Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	1040
Температура горячей обработки, $^{\circ}\text{C}$	680 – 900
Температура отжига, $^{\circ}\text{C}$	500 – 1000

## ПРИЛОЖЕНИЕ 23

### СВОЙСТВА БЕРИЛЛИЕВОЙ БРОНЗЫ БрБ2

На этой странице использована информация сайта [www.splav.kharkov.com](http://www.splav.kharkov.com) (Марочник стали и сплавов)

Химический состав сплава БрБ2, %

Fe	Si	Ni	Al	Cu	Pb	Be	Примесей
до 0,15	до 0,15	0,2 – 0,5	до 0,15	96,9 – 98,0	до 0,005	1,8 – 2,1	всего 0,5

Примечание: Cu – основа; процентное содержание Cu дано приблизительно.

Механические свойства сплава БрБ2 при  $T=20^{\circ}\text{C}$

Сортамент	$\sigma_{\text{в}}$ , МПа	$\delta_5$ , %	НВ
Сплав мягкий	400 – 600	40 – 50	130 – 150
Сплав твердый	600 – 950	2 – 4	-

Физические свойства сплава БрБ2

$T$ , $^{\circ}\text{C}$	$E \cdot 10^{-5}$ , МПа	$\alpha \cdot 10^6$ , 1/град	$\lambda$ , Вт/(м·град)	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$C$ , Дж/(кг·град)	$R \cdot 10^9$ , Ом·м
20	1,31	16,6	84	8200	419	70

Литейно-технологические свойства сплава БрБ2

Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	955
Температура горячей обработки, $^{\circ}\text{C}$	750 – 800
Температура отжига, $^{\circ}\text{C}$	530 – 650

### БЕРИЛЛИЕВЫЕ БРОНЗЫ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Ниже приводятся данные сайта <http://www.mzocm.ru/> ОАО «Московский завод по обработке цветных металлов»

Развитие электротехники и электроники кроме создания электрических проводов, прекрасным материалом для которых стали чистая медь и алюминий, потребовало новых материалов для контактов прерывателей и разъемов. Практически идеальными для их изготовления стали полуфабрикаты из бериллиевых бронз. Эти сплавы обладают таким комплексом положительных свойств, что на сегодняшний день все попытки создания сплавов-заменителей, не уступающих бериллиевым бронзам, не увенчались успехом.

Бериллиевые бронзы относятся к классу так называемых дисперсионно-упрочняемых сплавов, характерной особенностью которых является зависимость растворимости легирующих компонентов от температуры. При закалке из однофазной области в твердом растворе фиксируется избыточное количество атомов легирующего компонента по сравнению с равновесным состоянием для данной системы. Образовавшийся пересыщенный твердый раствор термодинамически неустойчив и стремится к распаду, процесс активизируется с повышением температуры. Эффект упрочнения определяется дисперсностью выделений, образовавшихся при распаде.

В промышленных сплавах системы Cu-Be, как и для большинства систем с эффектом дисперсионного упрочнения, концентрационная область располагается возле границы максимальной растворимости в твердом растворе. Наиболее применяемым сплавом системы Cu-Be является сплав БрБ2 (CuBe<sub>2</sub>, alloy 25, С 17200 по зарубежным спецификациям), содержащий около 2% бериллия, обладающий в закаленном состоянии хорошей пластичностью и технологичностью и повышенными механическими свойствами в термообработанном состоянии.

Для уменьшения критической скорости закалки и подавления процессов собирательной рекристаллизации при нагреве сплав дополнительно легируется Со или Ni. Дополнительного повышения уровня механических свойств можно добиться пластической деформацией перед старением (НТМО). Предел текучести увеличивается на 20...30% по сравнению закалкой со старением.

Из всего описанного выше следует практическое применение подобного материала. Полуфабрикат из бериллиевой бронзы в закаленном или закаленном и деформированном состоянии методами штамповки

можно превратить в изделие самой сложной формы: пружинный контакт, разъем, мембрану – и, проведя старение, резко повысить прочность и пружинные свойства этого изделия, сохранив его форму. Контакт готов к использованию.

По данным аналитического агентства Roskill мировое потребление бериллиевых бронз к началу XXI века оценивалось величиной более 20 тысяч тонн в год.

Использование бериллиевых бронз оправданно в тех случаях, когда требуется:

- высокая электропроводность;
- высокая теплопроводность;
- высокие технические и особенно упругие свойства;
- высокая коррозионная стойкость;
- отсутствие у материала ферромагнитных свойств;
- безыскровой материал.

Основными областями применения бронз являются: средства связи и коммуникации, компьютеры и компьютерная техника, электроника для автомобильной промышленности, детали промышленного оборудования и, особенно для нефтегазовой промышленности, электрооборудования и приборостроения, аэрокосмической и оборонной отрасли.

Самой большой областью применения медно-бериллиевых сплавов является их использование в электрических и электронных деталях, в первую очередь в пружинных контактах, переключателях, соединителях в компьютерах и оптико-волоконном телекоммуникационном оборудовании, гнездовых разъемах для соединения интегральных схем с печатной платой. Продолжающееся усложнение компьютерной техники, мобильных телефонов является важнейшим фактором, приведшим к миниатюризации электронных деталей, что приводит к повышению спроса на медно-бериллиевые сплавы, так как для этих деталей требуются более мелкие, более легкие и более надежные соединители. По данным ассоциации промышленных средств связи Японии производство и торговля телекоммуникационным оборудованием с 1992 по 2000 гг. выросли с 2,5 до почти 4 тысяч млн. иен.

Треть мировых поставок переключателей для электрических схем в 1999 году приходилась на США. Рост поставок вырос с 1991 года до 1999 года с 545 до 832 млн. USD. Большая часть пружин, используемых в электронике, изготавливается из медно-бериллиевых сплавов.

Медно-бериллиевые бронзы применяются в большой гамме соединителей широкого спектра – от контактов соединения микро-процессоров с материнской платой до сверхмощных кабелей – в том случае, когда определяющей является надежность соединения.



Индустрия США потребляет более 99 тысяч тонн медных сплавов для соединителей. Доля бериллиевых бронз оценивается в 11% или около 16 тысяч тонн от всего объема.

В компьютерной промышленности потребление соединителей зависит от спроса на микрочипы, который постоянно растет. По оценкам ассоциации полупроводниковой промышленности (SIA) ожидается, что рынок микрочипов вырастет до 244 тысяч млн. USD.

Компьютеры – это один из самых больших рынков, где применяются медно-бериллиевые сплавы. В компьютерах они используются в соединителях, пружинах и переключателях. Оценочно в 1999 году каждый компьютер содержал более 2 г бериллия в виде бериллиевых бронз.

Электронные детали, содержащие медно-бериллиевые сплавы, применяются в компонентах двигательного отсека, электронных схемах системы безопасности автомобиля. Производство и степень компьютеризации автомобилей растет, что требует создания новых видов бериллиевых бронз с повышенной электропроводностью.

В бурильном оборудовании используются такие свойства бериллиевых бронз, как высокая прочность, коррозионная стойкость, способность не образовывать искру. Из основного сплава Cu-Be<sub>2</sub> изготавливают трубы, резьбовые соединения колонны бурильных труб, безыскровой инструмент.

Быстрое развитие промышленности потребовало совершенствования сплавов системы Cu-Be. В результате в дополнение к наиболее применимому сплаву Cu-Be<sub>2</sub> в настоящее время появилось целое семейство бериллиевых бронз, имеющих особенности, связанные с различными отраслями применения.

В Советском Союзе бериллиевые бронзы выпускались и выпускаются в настоящее время в России в соответствии с ГОСТ 18175-78 и рядом специальных технических условий (ТУ). Для удовлетворения потребителей в сплавах менялось содержание бериллия: сплавы БрБ<sub>2,5</sub>; БрБНТ<sub>1,7</sub>; для измельчения размера зерна и повышения упругих свойств (неизвестно насколько оправданно) кроме бериллия и никеля в сплавы введен титан и магний: сплавы БрБНТ<sub>1,9</sub>; БрБНТ<sub>1,9</sub>Мг. С развитием самолетостроения появился сплав бериллиевой бронзы с повышенной электропроводностью (для изготовления роликовых и точечных электродов контактной сварки) БрНБТ. Этот сплав также по известной причине содержит титан, хотя этот элемент, незначительно повышая эксплуатационные свойства, существенно ухудшает технологичность изготовления полуфабрикатов.

В Европе и Америке бериллиевые бронзы изготавливаются в соответствии со стандартами EN 1652.1998 и ASTM B 194. К сплавам с высокими механическими свойствами относятся C17200 (Cu-Be<sub>2</sub>) и C17000 с содержанием бериллия 1,9 и 1,7% соответственно. Второй сплав

несколько дешевле и может заменить первый, если требования по прочности и формуемости не так высоки. Имеется сплав С17300, содержащий около 0,4% свинца для улучшения обработки резанием (ломкая стружка) и выпускаемый только в виде прессованных полуфабрикатов.

Развитие автомобильной промышленности потребовало создания сплавов с почти в 2 раза более высокой электропроводностью. К этой группе относятся квазибинарные системы Cu-Co(Ni)-Be с содержанием бериллия 0,15...0,7%. Это сплавы С17500, который кроме бериллия (около 0,3%) содержит кобальт в количестве 2,4–2,7%, и С17510, который вместо кобальта в примерно тех же концентрациях содержит никель и потому более дешевый. И наконец совсем малолегированный сплав С17410, содержащий 0,15...0,5% Be и 0,35...0,6% Co.

В соответствии с ГОСТ 1789 плоские полуфабрикаты – ленты и полосы из бериллиевых бронз – в Советском Союзе, а сегодня в России производятся только в двух состояниях: мягком (после закалки) и твердом (деформированном после закалки на 30...40%). При этом предполагается, что старение на максимальную прочность будет производиться заказчиком после изготовления упругого элемента.

Однако многообразие изделий, производимых в настоящее время из бериллиевых бронз, показывает, что этих двух состояний явно недостаточно для удовлетворения требований потребителей, поэтому в настоящее время ведущие производители полуфабрикатов из бериллиевых бронз предлагают потребителю широкую гамму механических свойств сплавов, получаемую на основе различных степеней деформации после закалки и проведением различных видов термической обработки.

Кроме мягкого и твердого состояний (А и Н) имеются полуфабрикаты с различной степенью нагартовки 1/4Н (твердое деформированное со степенью 11...16%), 1/2Н (твердое деформированное после закалки на 21...26%), 3/4Н (твердое деформированное после закалки на 29%). В результате заказчик имеет возможность получить ленту с пределом прочности от 410 до 680 МПа в зависимости от его требований.

Однако «изошренным» производителям, действующим в соответствии с требованиями международных стандартов качества ИСО 9001 и стремящимся предвосхитить желания заказчиков, этого показалось мало. Заказчику стали поставляться полуфабрикаты с индексом Т, т. е. закаленные, если нужно деформированные с определенной степенью деформации (Н), состаренные у изготовителя по классическому режиму старения: 315...320<sup>0</sup>С, 2...3 ч выдержки. Проведение этой операции у изготовителя выявило серьезную проблему: состаренная в рулоне лента готового размера не желала распрямляться, сохраняя при этом вид пружины часов. Потребовалось создание нового термического оборудования. Так, одна из ведущих фирм затратила на это около 2,8 млн. USD.

И наконец последнее ноу-хау. Заказчику по его требованию стали поставляться полуфабрикаты в состоянии промежуточной термообработки. Этому состоянию был присвоен индекс М. Варьируя температуру и длительность старения, удалось получить очень широкий спектр свойств полуфабрикатов повышенной прочности и упругости. Предел прочности поставляемой заказчику по его требованию ленты мог быть любым в диапазоне от 690 до 1520 МПа.

Признанными мировыми лидерами по производству полуфабрикатов из бериллиевых бронз являются Brush Wellman (США) и NGK Deutsche Berilco CMBH, которые диктуют качество и ценовую политику на рынке полуфабрикатов. Кроме них имеются компании с неполным циклом производства. Это КМЕ (Германия), Obava, Sumitomo Special Metal (Япония), Sigast (Италия) и другие.

В СССР существовала достаточно стройная система, в которой производство бериллиевых бронз осуществлялось в рамках единого Министерства цветной металлургии. Добыча сырья производилась на Забайкальском ГОК, производство чистого бериллия и лигатуры медь-бериллий осуществлялось в Усть-Каменогорске, выпуск полуфабрикатов был сосредоточен на Кольчугинском, Московском и Каменск-Уральском заводах по обработке цветных металлов ВПО «Союзцветметобработка». Общий выпуск полуфабрикатов в виде плит, полос, ленты, фольги, прутков и проволоки достигал почти 2000 тонн в год.

В настоящее время производство CuBe сплавов в России сохранилось на Московском (плоский прокат) и Каменск-Уральском (круглые полуфабрикаты) заводах. При этом производство лигатуры медь-бериллий оказалось в другом государстве – Казахстане. Учитывая то, что основным потребителем полуфабрикатов из бериллиевых бронз были и остаются в России предприятия Минсредмаша, внутреннее потребление медно-бериллиевых сплавов за годы реформ сократилось более чем в 10 раз. С учетом того, что уровень цен на прокат из бериллиевых бронз на внешнем рынке, по крайней мере, в 1,5 раза выше, чем на российском, интеграция с мировым рынком является на сегодняшний день объективно единственной возможностью сохранения нормального функционирования предприятий. Однако на этом пути встают технические проблемы, общие для всех производителей металлопроката.

Сортамент плоских полуфабрикатов из бериллиевых бронз в настоящее время следующий:

- плиты с размерами 10–50х200–500х200х1000 мм;
- полосы толщиной от 1 до 9 мм, шириной 30–250 мм;
- ленты толщиной 0,05–1,5 мм и шириной 15–250 мм.

При этом системы допусков существующего ГОСТ 1789 и требований мировых стандартов существенно отличаются. Не приводя их полностью, проиллюстрируем на примере ленты типовой толщины 0,15 мм.

По ГОСТу (нормальная точность) допускаемое отклонение составляет 30 мкм, по стандарту Brush Wellman та же величина –  $\pm 5$  мкм, отличие трехкратное.

В соответствии с ГОСТ 1789 лента из бериллиевых бронз поставляется либо в мягком (закаленном), либо в деформированном на 30...40% (твердом) состоянии. За рубежом потребителю предлагается широкая гамма свойств полуфабрикатов как в различных степенях нагартовки, так и с широкой гаммой отделочных термообработок.

Одним из первых выводов, который следует из сказанного, является то, что существующая система стандартизации полуфабрикатов из бериллиевых бронз как по химическому составу, так и по размерам, допускам и состояниям поставки никуда не годится, отражая век минувший. Существующие ГОСТы являются тормозом развития производства

Несмотря на это, Московским заводом по обработке цветных металлов уже частично реализована программа по поставке заказчику проката в различных состояниях твердости как достижимых различной степенью нагартовки, так и путем отделочной термической обработки в соответствии с требованиями международных стандартов. Дальнейшее удовлетворение требований потребителей связано с капиталовложениями по модернизации существующего на заводе технического оборудования.

*Научное издание*

**Мысик** Раиса Константиновна

**Логинов** Юрий Николаевич

**Сулицин** Андрей Владимирович

**Литье и обработка бронз  
со специальными свойствами**

Редактор *О. В. Байгулова*

Компьютерный набор *Ю. Н. Логинова, А. В. Сулицина*

ИД № 06263 от 12.11.2001 г.

---

Подписано в печать 06.11.2007		Формат 60x84 1/16
Бумага писчая	Плоская печать	Усл. печ. л. 18,3
Уч.-изд. л. 19,5	Тираж 100 экз.	Заказ

---

Редакционно-издательский отдел УГТУ–УПИ  
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19  
[rio@mail.ustu.ru](mailto:rio@mail.ustu.ru)

Ризография НИЧ УГТУ–УПИ  
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19